Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/006209

International filing date: 24 March 2005 (24.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP

Number: 2004-090319

Filing date: 25 March 2004 (25.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)



日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2004年 3月25日

出 願 番 号

Application Number: 特願 2 0 0 4 - 0 9 0 3 1 9

バリ条約による外国への出願 に用いる優先権の主張の基礎 となる出願の国コードと出願 番号

JP2004-090319

The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is

出 願 人

富士写真フィルム株式会社

Applicant(s):

2005年 4月13日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office





【書類名】 特許願 【整理番号】 A 4 1 1 4 0 J

【提出日】 平成16年 3月25日 【あて先】 特許庁長官

【国際特許分類】 G 0 2 F 1/13

【発明者】

神奈川県南足柄市中沼210番地 【住所又は居所】 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 齊藤 之人

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 中山 元

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 110000109

【氏名又は名称】 特許業務法人特許事務所サイクス

【代表者】 今村 正純

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 170347 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲

【物件名】 明細書 【物件名】 図面 1 【物件名】 要約書

【包括委任状番号】 0205141

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

下記式(I)及び(II)でそれぞれ定義されるRe(λ)及びRth(λ)が、下記式(III)及び(IV)を満たす透明フイルムを有する液晶表示装置。

- (I) Re (λ) = (nx-ny) \times d
- (II) R t h (λ) = { (n x + n y) / 2 n z} \times d
- (IV) R t h (400) \times R t h (700) \leq 0 で、且つ0 \leq | R t h (700) R t h (400) | \leq 150

[式中、Re(λ) は波長 λ nmにおける正面レターデーション値(単位:nm)、Rth(λ) は波長 λ nmにおける膜厚方向のレターデーション値(単位:nm) である。またnxはフイルム面内の遅相軸方向の屈折率であり、nyはフイルム面内の進相軸方向の屈折率であり、nzはフイルムの厚み方向の屈折率であり、dはフイルムの厚さである。

【請求項2】

少なくとも一方に電極を有する対向配置された一対の基板と、該一対の基板間に挟持され、ネマチック液晶材料を含み、黒表示時に該ネマチック液晶材料の液晶分子が前記一対の基板の表面に対して略並行に配向し、厚さ d (μ m)と屈折率異方性 Δ n との積 Δ n・ d が 0 . $2 \sim 1$. 0 μ m である液晶層とを有する液晶セル、及び該液晶セルを挟持して配置された第一及び第二の偏光膜を有する液晶表示装置であって、

前記第一及び第二の偏光膜の少なくとも一方と前記液晶セルとの間に透明フィルムを有し、該透明フィルムの下記式(I)及び(II)でそれぞれ定義される $Re(\lambda)$ 及びRt $h(\lambda)$ が、下記式(III)及び(IV)を満たす液晶表示装置。

- (I) Re (λ) = $(nx-ny) \times d$
- (II) R t h (λ) = { (n x + n y) / 2 n z} \times d
- $(III) 0 \le | Re (630) | \le 50$
- (IV) R t h (400) \times R t h (700) \leq 0 で、且つ0 \leq | R t h (700) R t h (400) | \leq 150

[式中、Re(λ) は波長 λ n mにおける正面レターデーション値(単位:nm)、Rth(λ) は波長 λ n mにおける膜厚方向のレターデーション値(単位:nm)である。またnxはフイルム面内の遅相軸方向の屈折率であり、nyはフイルム面内の進相軸方向の屈折率であり、nzはフイルムの厚み方向の屈折率であり、dはフイルムの厚さである。

【請求項3】

前記第一偏光膜、第二光学補償フイルム、第一光学補償フイルム、前記液晶セル、前記透明フイルム、前記第二偏光膜がこの順序で配置され、前記第二光学補償フイルムのReが100nm以下で、且つ厚み方向のレターデーションRthが200nm以下であり、前記第一光学補償フイルムが、屈折率異方性が負で光軸が層面に対して実質的に平行であり、該第一光学補償フイルムの遅相軸が第一偏光膜の透過軸及び黒表示時の液晶分子の遅相軸方向に平行であり、及び該第一光学補償フイルムのReが50nm~400nmである請求項2に記載の液晶表示装置。

【請求項4】

前記第一光学補償フイルム及び第二光学補償フイルムの少なくとも一方が、ディスコチック液晶性化合物を少なくとも含む請求項3に記載の液晶表示装置。

【請求項5】

前記第一偏光膜、第二光学補償フィルム、第一光学補償フィルム、前記液晶セル、前記透明フィルム及び前記第二偏光膜がこの順序で配置され、

前記第二光学補償フイルムのReが100nm以下で、且つ厚み方向のレターデーションRthが200nm以下であり、且つ前記第一光学補償フイルムのReが100nm以上300nm以下で、且つ面内の屈折率nxとny(nx≧ny)、厚さ方向の屈折率nz

、及びフィルムの厚さ d を用いて Nz=(nx-nz)/(nx-ny)で定義される前記第一光学補償フィルムのNzが0.2~0.8である請求項2に記載の液晶表示素子

【請求項6】

前記第一光学補償フイルム及び第二光学補償フイルムの少なくとも一方が、二軸延伸フイルムである請求項5に記載の液晶表示装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】液晶表示装置

【技術分野】

 $[0\ 0\ 0\ 1\]$

本発明は、液晶表示装置、特に、IPS(In-Plane Switching)モードの液晶表示装置に関する。

【背景技術】

[0002]

液晶表示装置は、液晶セル及び偏光板からなる。前記偏光板は保護フィルム及び偏光膜を有し、例えば、ポリビニルアルコールフィルムからなる偏光膜をヨウ素にて染色し、延伸を行い、その両面を保護フィルムにて積層して得られる。透過型液晶表示装置では、この偏光板を液晶セルの両側に取り付け、さらには一枚以上の光学補償フィルムを配置することもある。反射型液晶表示装置では、反射板、液晶セル、一枚以上の光学補償フィルム、偏光板の順に配置する。液晶セルは、液晶性分子、それを封入するための二枚の基板及び液晶性分子に電圧を加えるための電極層からなる。液晶セルは、液晶性分子の配向状態の違いで、ON、OFF表示を行い、透過及び反射型いずれにも適用できる、TN(Twisted Nematic)、IPS(In-Plane Switching)、OCB(Optically Compensatory Bend)、VA(Vertically Aligned)、ECB(Electrically Controlled Birefringence)のような表示モードが提案されている。

[0003]

この様なLCDの中でも、高い表示品位が必要な用途については、正の誘電率異方性を有するネマチック液晶分子を用い、薄膜トタンジスタにより駆動する90度ねじれネマチック型液晶表示装置(以下、TNモードという)が主に用いられている。しかしながら、TNモードは正面から見た場合には優れた表示特性を有するものの、斜め方向から見た場合にコントラストが低下したり、階調表示で明るさが逆転する階調反転等が起こることにより表示特性が悪くなるという視野角特性を有しており、この改良が強く要望されている

$[0\ 0\ 0\ 4\]$

かかる問題を解決するため、横電界を液晶に対して印加する、いわゆるインプレーンスイッチング(IPS)モードによる液晶表示装置や、誘電率異方性が負の液晶を垂直配向してバネル内に形成した突起やスリット電極によって配向分割した垂直配向(VA)モードが提案され、実用化されている。近年、これらのバネルはモニター用途に留まらず、TV用途として開発が進められており、それに伴って画面の輝度が大きく向上してきている。このため、これらの動作モードで従来問題とされていなっかった、黒表示時の対角位斜め入射方向での僅かな光漏れが表示品質の低下の原因として顕在化してきた。

[0005]

この色調や黒表示の視野角を改善する手段の一つとして、液晶層と偏光板の間に複屈折特性を有する光学補償材料を配置することがIPSモードにおいても検討されている。例えば、傾斜時の液晶層のレターデーションの増減を補償する作用を有する光軸を互いに直交した複屈折媒体を基板と偏光板との間に配置することで、白表示又は中間調表示を斜め方向から直視した場合の色付きが改善できることが開示されている(特許文献1参別らなまた、負の固有複屈折を有するスチレン系ポリマーやディスコチック液晶性化合物からまた、負の固有複屈折を有するスチレン系ポリマーやディスコチック液晶性化合物からまた、資の世代を使用した方法(特許文献2、3、4参照)が提案されている。した、提案された方式の多くは、液晶セル中の液晶の複屈折の異方性を打ち消して視野角を改革した基づく光漏れを十分に解決できないという問題がある。また、この光漏れを補償をあるとされる方式でも、液晶セルを問題なく完全に光学的に補償することは非常に難しるとされる方式でも、液晶セルを問題なく完全に光学的に補償することは非常に強にないるとさい、ある波長において完全に光漏れを補償できたとしても、他の波長で補償をあとは限らないからである。たとえば、視感度が最も大きい緑の波長で光りぬけを補償

したとしても、より小さな波長の青やより大きな波長の赤における光漏れは生じるという問題がある。この問題を解決するために、非特許文献1では2枚の2軸性フイルムを積層することを提案している。しかし、この方法には2枚の2軸性フイルムを用いるため、2軸フイルムの軸ずれが発生しやすく、画面むらが発生しやすいという問題があった。

[0006]

【特許文献1】特開平9-80424号公報

【特許文献 2】 特開平 1 0 - 5 4 9 8 2 号公報

【特許文献3】特開平11-202323号公報

【特許文献4】特開平9-292522号公報

【非特許文献1】 Jpn. J. Appl. Phys. 41. (2002) 4553.

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

 $[0\ 0\ 0\ 7\]$

本発明は、液晶セルが可視光領域において光学的に補償され、且つ黒表示の視角方向における光漏れが軽減された液晶表示装置、特にIPSモードの液晶表示装置を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

[0008]

上記課題を解決するための手段は、以下の通りである。

- [1] 下記式(I)及び(II)でそれぞれ定義されるRe(λ)及びRth(λ)が、下記式(III)及び(IV)を満たす透明フイルムを有する液晶表示装置。
- (I) Re (λ) = $(nx-ny) \times d$
- (II) R t h (λ) = { (n x + n y) / 2 n z} × d
- (IV) R t h (400) × R t h (700) ≤ 0 σ 、且 σ 0 ≤ | R t h (700) R t h (400) | ≤ 150

[式中、Re(λ) は波長 λ nmにおける正面レターデーション値(単位:nm)、Rth(λ) は波長 λ nmにおける膜厚方向のレターデーション値(単位:nm)である。またnxはフイルム面内の遅相軸方向の屈折率であり、nyはフイルム面内の進相軸方向の屈折率であり、nzはフイルムの厚み方向の屈折率であり、dはフイルムの厚さである。

[2] 少なくとも一方に電極を有する対向配置された一対の基板と、該一対の基板間に挟持され、ネマチック液晶材料を含み、黒表示時に該ネマチック液晶材料の液晶分子が前記一対の基板の表面に対して略並行に配向し、厚さ d (μ m)と屈折率異方性 Δ n との積 Δ n・dが0.2~1.0 μ mである液晶層とを有する液晶セル、及び該液晶セルを挟持して配置された第一及び第二の偏光膜を有する液晶表示装置であって、

前記第一及び第二の偏光膜の少なくとも一方と前記液晶セルとの間に透明フィルムを有し、該透明フィルムの下記式(I)及び(II)でそれぞれ定義される $Re(\lambda)$ 及びRt $h(\lambda)$ が、下記式(III)及び(IV)を満たす液晶表示装置。

- (I) Re (λ) = $(nx-ny) \times d$
- (II) R t h (λ) = { (n x + n y) / 2 n z} \times d
- $(111) 0 \le | Re (630) | \le 50$
- (IV) R t h (400) \times R t h (700) \leq 0で、且つ0 \leq | R t h (700) R t h (400) | \leq 150

[式中、Re(λ) は波長 λ n mにおける正面レターデーション値(単位:nm)、Rth(λ) は波長 λ n mにおける膜厚方向のレターデーション値(単位:nm)である。またnxはフイルム面内の遅相軸方向の屈折率であり、nyはフイルム面内の進相軸方向の屈折率であり、nzはフイルムの厚み方向の屈折率であり、dはフイルムの厚さである。

[3] 前記第一偏光膜、第二光学補償フィルム、第一光学補償フィルム、前記液晶セル

、前記透明フィルム、前記第二偏光膜がこの順序で配置され、前記第二光学補償フィルムのReが100nm以下で、且つ厚み方向のレターデーションRthが200nm以下であり、前記第一光学補償フィルムが、屈折率異方性が負で光軸が層面に対して実質的に平行であり、該第一光学補償フィルムの遅相軸が第一偏光膜の透過軸及び黒表示時の液晶分子の遅相軸方向に平行であり、及び該第一光学補償フィルムのReが50nm~400nmである[2]の液晶表示装置。

[4] 前記第一光学補償フイルム及び第二光学補償フイルムの少なくとも一方が、ディスコチック液晶性化合物を少なくとも含む[3]の液晶表示装置。

[5] 前記第一偏光膜、第二光学補償フィルム、第一光学補償フィルム、前記液晶セル、前記透明フィルム及び前記第二偏光膜がこの順序で配置され、

前記第二光学補償フィルムのReが100nm以下で、且つ厚み方向のレターデーションRthが200nm以下であり、且つ前記第一光学補償フィルムのReが100nm以上300nm以下で、且つ面内の屈折率nxとny(nx $\ge ny$)、厚さ方向の屈折率nz、及びフィルムの厚さ dを用いて Nz = (nx-nz) / (nx-ny) で定義される前記第一光学補償フィルムのNzが $0.2\sim0.8$ である [2] の液晶表示素子。

[6] 前記第一光学補償フィルム及び第二光学補償フィルムの少なくとも一方が、二軸延伸フィルムである[5]の液晶表示装置。

[0009]

なお、本明細書では、特定の波長 λ におけるRe及びRthについては、Re(λ)及びRth(λ)と表記するが、(λ)が付記されていないRe及びRthは、波長550nmにおける値を意味するものとする。

【発明の効果】

$[0\ 0\ 1\ 0]$

本発明では、特定の波長においてRthの正負の符号が逆転するという波長分散特性を有する透明フイルムを用いることによって、液晶セル、特にIPSモードの液晶セルのコントラスト、色ずれの視角依存性を改良している。この透明フイルムは、偏光板の保護フイルム等の一部材や、光学補償フイルムとして液晶表示装置に組み込むことができる。本発明によれば、液晶セルの可視光領域における光学的補償、および黒表示時の光漏れの防止に寄与するフイルムを提供することができる。また、本発明によれば、液晶セルが可視光領域において光学的に補償され、且つ黒表示の視角方向における光漏れが軽減された液晶表示装置、特にIPSモードの液晶表示装置を提供することができる。

【発明の実施の形態】

以下、図面を用いて本発明の作用を説明する。図1は、一般的なIPSモードの液晶表示装置の構成を示す模式図である。IPSモードの液晶表示装置は、電圧無印加時、即ち黒表示時に、液晶が基板面に対して水平配向する液晶層を有する液晶セル3と、該液晶セル3を挟持し、且つ互いの透過軸方向(図1では縞線で示した)を直交させて配置された偏光層1及び偏光層2とを有する。図1中、光は、偏光層1側から入射するものとする。電圧無印加時に、法線方向、即ち、z軸方向に進む光が入射した場合、偏光層1を通過した光は、直線偏光状態を維持したまま、液晶セル3を通過し、偏光層2において完全に遮光される。その結果、コントラストの高い画像を表示できる。

$[0\ 0\ 1\ 2]$

しかし、図2に示す様に、斜光入射の場合には状況が異なる。光が、z 軸方向でない斜め方向、即ち、偏光層 1 および2の偏光方向に対して斜めの方位(いわゆるOFF AX I S)から入射する場合、偏光層 1 と偏光層 2 の見かけの透過軸が直交からずれる。さらに、通常、偏光層と液晶セルとの間には、偏光層の保護膜などの透明フイルムがあることが多く、この透明フイルムの斜め方向からのレターデーションの影響で偏光状態が変化する。この2つの主要因のため、OFF AX I Sにおける斜め方向からの入射光は、偏光層 2 で完全に遮光されず、黒表示時に光抜けが生じ、コントラストを低下させることになる。

[0013]

ここで、極角と方位角を定義する。極角はフィルム面の法線方向すなわち z 軸からの傾き角であり、例えば、フィルム面の法線方向が極角 = 0 度になる。方位角は、x 軸の正の方向を基準に反時計回りに回転した方位を表しており、例えば x 軸の正の方向が方位角 = 0 度、y 軸の正の方向が方位角 = 9 0 度になる。前述した OFF AXISにおける斜め方向とは、極角が 0 度ではない場合で且つ、方位角 = 4 5 度、1 3 5 度、2 2 5 度、3 1 5 度の場合を主に指す。

$[0\ 0\ 1\ 4]$

図3に、本発明の作用を説明するための構成例についての模式図を示す。図3の構成は、図1の構成に、液晶セル3と偏光層1との間に特定の光学特性を有する透明フイルム4を配置し、さらに偏光層2と液晶セル3との間に、2枚の光学補償フイルム5及び6を配置した構成である。透明フイルム4は、下記式(I)及び(II)で定義されるR e (λ)及びR t h (λ)が、下記式(II)かつ(IV)をみたすこと光学特性を有する。

- (I) Re (λ) = $(nx-ny) \times d$
- (II) R t h (λ) = { (nx+ny)/2-nz} $\times d$
- $(111) 0 \le | Re (630) | \le 50$
- (IV) R th (400) × R th (700) ≤ 0 h $0 \leq |$ R th (700) R th (400) $| \leq 150$

[式中、Re(λ) は波長 λ nmにおける正面レターデーション値(単位:nm)、Rth(λ) は波長 λ nmにおける膜厚方向のレターデーション値(単位:nm)である。またnxはフイルム面内の遅相軸方向の屈折率であり、nyはフイルム面内の進相軸方向の屈折率であり、nzはフイルムの厚み方向の屈折率であり、dはフイルムの厚さである。

$[0\ 0\ 1\ 5]$

透明フイルム 4 は、0 \leq | Re(630) | \leq 30を満たしているのがより好ましく、0 \leq | Re(630) | \leq 5を満たしているのがさらに好ましい。また、Rth(400) XRth(700) \leq 0で、且つ30 \leq | Rth(700) - Rth(400) | \leq 120であるのが好ましく、60 \leq | Rth(700) - Rth(400) | \leq 100であるのがより好ましい。

$[0\ 0\ 1\ 6]$

本発明は、偏光層 1 と液晶セル 3 との間に、厚さ方向のレターデーション及びその正負符号が、光の 3 原色である R (赤)、 G (緑)、 B (青)において異なる透明フイルム 4 を用いることによって、 I P S モードの斜め方向の光りぬけを大きく低減することに成功した。前記光学特性を有する透明フイルムを用いることによって、斜め方向に入射した R、 G、 B 各波長の光について、各波長ごとに異なったレターデーション及びその正負符号の逆転が起きる。従来の液晶表示装置では、液晶層及び光学補償フイルムによって遷移する偏光状態が、 R、 G、 B で異なっていたが、本発明では、遷移後の R、 G、 B の偏光状態をより近づけることができる。その結果、 黒表示の視角コントラストを格段に向上されるとともに、さがらに 黒表示の視角方向における色づきも格段に軽減される。

ここで、R、G、Bの波長として、Rは波長 λ =700nm、Gは波長 λ =550nm、Bは波長 λ =400nmを用いた。一般にR、G、Bの波長は必ずしもこの波長で代表されるものではないが、本発明の効果を示すには適当な波長であると考えられる。ここで、Bの波長は400nmとしたが、偏光膜によっては400nm以下付近から偏光度が下がるものや、セルに用いる基板ガラスの吸収などが生じてレターデーションの測定精度が悪くなるものがあるため注意が必要であり、Bの波長を450nmとして考えても一般性は失われないため、Bの波長である400nmを450nmとしてもよい。

$[0\ 0\ 1\ 7]$

図4に、図3の構成における補償機構について、ポアンカレ球を用いて説明した図を示す。ここで、光の伝播方向は方位角=45度、極角=34度である。図4中、S2軸は、紙面上から下に垂直に貫く軸であり、図4は、ポアンカレ球を、S2軸の正の方向から見

た図であり、その部分を拡大して描いてある。また、図4は、平面的に示されているので、偏光状態の変化前と変化後の点の変位は、図中直線の矢印で示されているが、実際は、液晶層や光学補償フイルムを通過することによる偏光状態の変化は、ポアンカレ球上では、それぞれの光学特性に応じて決定される特定の軸の回りに、特定の角度回転させることで表される。

[0018]

図3中の偏光板1を通過した入射光の偏光状態は、図4では点(ⅰ)に相当し、図3中 の偏光層2の吸収軸によって遮光される偏光状態は、図4では点(ii)に相当する。従来 、液晶表示装置において、光学補償フイルムは一般的に、液晶層における偏光状態の変化 も含めて、入射光の偏光状態を点(i)から点(ii)に変化させるために用いられる。透 明フイルム4にレターデーションがない場合には、透明フイルム4および液晶層3を通過 することによって入射光の偏光状態は、いずれの波長においても変化せず、点(i)のま まである。その後、光学補償フイルム5(例えば、屈折率異方性が負で光軸が層面に対し て実質的に平行であり、遅相軸が偏光層2の透過軸及び液晶セル中の黒表示時の液晶分子 の遅相軸方向に平行であり、且つReが50nm~400nmである光学補償フイルムで あり、後述する第一光学補償フイルムが好ましい)によって偏光状態は遷移するが、波長 が異なるR、G、Bの各波長においては、回転角度は一致しないため、光学補償フイルム 6 (例えば、R e が 1 0 0 n m 以下で、且つ厚み方向のレターデーションR t h が 2 0 0 nm以下である光学補償フイルムであり、後述する第二光学補償フイルムが好ましい)を 通過する前の偏光状態は、R、G、Bではらはらになってしまう(図中、点(iR)、点 (iG)、点(iB))。その後、光学補償フイルム6を通過することによって、偏光状 態は、図中、下から上への矢印で示される遷移をする。従来の液晶表示装置では、光学補 償フイルム5を通過後の可視光の偏光状態が、R、G、Bではらはらになっているため、 光学補償フイルム6を通過後の偏光状態も、R、G、Bではらはらになり(図中、点(i R) 、点(iG)、点(iB)、)、全ての偏光状態を点(ii)に遷移させること ができない。その結果、光りぬけを抑えることができなかった。

$[0\ 0\ 1\ 9]$

本発明では、この問題を解決するため、透明フィルム4の厚さ方向のレターデーション Rthを、波長に応じて調節している。図5に本発明の透明フィルムの一例を用いた場合 の偏光状態の変化を示した。本例は、上記光学特性を満たすとともに、BにおけるRth が負、GにおけるRthがほぼ0、及びRにおけるRthが正の値の透明フイルム4を用 いた例である。偏光層1を通過した光の偏光状態は点(i)で示され、前記光学特性を有 する透明フイルム4を通過することによって、Bは図中の点(i)から点(iB)に下の 矢印で示される遷移をし、Gは点(i)のまま遷移せず、Rは点(i)から点(iR)に 上の矢印で示される遷移をする。その後、液晶セル3を通過して、偏光状態は点(i)を 軸にして右回転するので、光学補償フイルム5の直前の偏光状態は、図中、点(iR) 、点(iG)、、点(iB)、となる。さらに、光学補償フイルム5を通過することによ って、図中点(iR)"、点(iG)"、点(iB)"で示される偏光状態になり、それ ぞれの偏光状態は近づく。最終的に、光学補償フイルム6を通過することによって、R、 G、Bの遷移状態は、いずれも点(ii)に近づき、その結果、R、G、Bいずれの波長に おいても、光りぬけを軽減することが可能になる。上記は偏光膜1側から光が入射する場 合の偏光状態の遷移について説明したが、偏光膜2側から光が入射した場合も同様の効果 が得られる。

$[0 \ 0 \ 2 \ 0]$

図 6 に本発明の効果が得られるフイルムの R t h の波長依存性の範囲を斜線で示した図を示す。ここで、斜線を示した範囲は、方位角 4 5 度、極角 6 0 度における黒の光漏れの値が 0.022%以下になる領域を表しており、この領域では白と黒の比で表されるコントラスト値が 30以上になる。なお、本発明の透明フイルムを用いない場合は、黒の光漏れの値が 0.022% を超える。図 6 の グラフから、黒の光漏れの値が小さくなるのは、R t h の正負の符号が波長によって逆転し、R t h (400)とR t h (700)の積が

負になっている透明フィルムを用いる場合であることがわかる。

[0021]

本発明は、Rthの正負の符号が、波長によって逆転する透明フイルムを利用し、該透明フイルムを光学補償に積極的に用いることを特徴としている。また、本発明の透明フイルムは、いずれの表示モードの液晶表示装置にも用いることができ、例えば、VAモード、IPSモード、ECBモード、TNモード及びOCBモード等、いずれの表示モードの液晶層を有する液晶表示装置にも用いることができる。また、本発明の透明フイルムを偏光板の液晶と遠い側の保護フイルムとして用いても、上述した偏光状態の遷移に違いはなく光学補償には影響を与えないので、何ら問題なく用いることが出来る。

[0022]

以下、本発明の液晶表示装置の作製に用いられる材料、および作製方法等について詳細に説明する。

まず、透明フィルムの材料およびその製造方法について説明する。

[0023]

[透明フイルムの材質]

本発明の透明フィルムを形成する材料としては、光学性能透明性、機械的強度、熱安定 性、水分遮蔽性、等方性などに優れるポリマーが好ましく、上述のRe(λ)、Rth(λ)が、上述した式(I)~(IV)を満たす範囲であればどのような材料を用いても良い。 例えば、ポリカーボネート系ポリマー、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフ タレート等のポリエステル系ポリマー、ポリメチルメタクリレート等のアクリル系ポリマ ー、ポリスチレンやアクリロニトリル・スチレン共重合体(AS樹脂)等のスチレン系ポ リマーなどがあげられる。また、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、エ チレン・プロピレン共重合体の如きポリオレフィン系ポリマー、塩化ビニル系ポリマー、 ナイロンや芳香族ポリアミド等のアミド系ポリマー、イミド系ポリマー、スルホン系ポリ マー、ポリエーテルスルホン系ポリマー、ポリエーテルエーテルケトン系ポリマー、ポリ フェニレンスルフィド系ポリマー、塩化ビニリデン系ポリマー、ビニルアルコール系ポリ マー、ビニルブチラール系ポリマー、アリレート系ポリマー、ポリオキシメチレン系ポリ マー、エポキシ系ポリマー、または前記ポリマーを混合したポリマーも例としてあげられ る。また本発明の透明フイルムは、アクリル系、ウレタン系、アクリルウレタン系、エポ キシ系、シリコーン系等の紫外線硬化型、熱硬化型の樹脂の硬化層として形成することも できる。

[0024]

また、本発明の透明フイルムを形成する材料としては、熱可塑性ノルボルネン系樹脂を好ましく用いることが出来る。熱可塑性ノルボルネン系樹脂としては、日本ゼオン(株)製のゼオネックス、ゼオノア、JSR(株)製のアートン等があげられる。

[0025]

また、本発明の透明フイルムを形成する材料としては、従来偏光板の透明保護フイルムとして用いられてきた、トリアセチルセルロースに代表される、セルロース系ポリマー(以下、セルロースアシレートという)を好ましく用いることが出来る。以下にセルロースアシレートについて詳細を説明する。

[0026]

《セルロースアシレート原料綿》

本発明の透明フイルムの一例は、セルロースアシレートからなるフイルムである。セルロースアシレート原料のセルロースとしては、綿花リンタや木材パルプ(広葉樹パルプ,針葉樹パルプ)などがあり、いずれの原料セルロースから得られるセルロースアシレートでも使用でき、場合により混合して使用してもよい。これらの原料セルロースについての詳細な記載は、例えばプラスチック材料講座(17)繊維素系樹脂(丸澤、宇田著、日刊工業新聞社、1970年発行)や発明協会公開技報2001-1745(7頁~8頁)に記載のセルロースを用いることができ、本発明のセルロースアシレートフイルムに対しては特に限定されるものではない。

[0027]

《セルロースアシレート置換度》

本発明に使用可能なセルロースアシレートは、セルロースの水酸基がアシル化されたもので、その置換基はアシル基の炭素原子数が2のアセチル基から炭素原子数が22のものまでいずれも用いることができる。前記セルロースアシレートにおいて、セルロースの水酸基への置換度については特に限定されないが、セルロースの水酸基に置換する酢酸及び/又は炭素原子数3~22の脂肪酸の結合度を測定し、計算によって置換度を得ることができる。測定方法としては、ASTMのD-817-91に準じて実施することができる

[0028]

前記セルロースアシレートにおいて、セルロースの水酸基への置換度については特に限定されないが、セルロースの水酸基へのアシル置換度が $2.50\sim3.00$ であることがのぞましい。さらには置換度が $2.75\sim3.00$ であることがのぞましく、 $2.85\sim3.00$ であることがよりのぞましい。

[0029]

セルロースの水酸基に置換する酢酸及び/又は炭素原子数3~22の脂肪酸のうち、炭素数2~22のアシル基としては、脂肪族基でもアリル基でもよく特に限定されず、単一でも2種類以上の混合物でもよい。それらは、例えばセルロースのアルキルカルボニルエステル、アルケニルカルボニルエステルあるいは芳香族カルボニルエステル、芳香族アルキルカルボニルエステルなどであり、それぞれさらに置換された基を有していてもよい。

これらの好ましいアシル基としては、アセチル、プロピオニル、ブタノイル、ヘプタノイル、ヘキサノイル、オクタノイル、デカノイル、ドデカノイル、トリデカノイル、テトラデカノイル、ヘキサデカノイル、オクタデカノイル、iso一ブタノイル、tーブタノイル、シクロヘキサンカルボニル、オレオイル、ベンゾイル、ナフチルカルボニル、ブタナモイル基などを挙げることが出来る。これらの中でも、アセチル、プロピオニル、ブタノイル、ドデカノイル、オクタデカノイル、tーブタノイル、オレオイル、ベンゾイル、ナフチルカルボニル、シンナモイルなどが好ましく、アセチル、プロピオニル、ブタノイルがより好ましい。

[0030]

本発明の発明者が鋭意検討した結果、上述のセルロースの水酸基に置換するアシル置換基のうちで、実質的にアセチル基/プロピオニル基/ブタノイル基の少なくとも2種類からなる場合においては、その全置換度が2.50~3.00の場合にセルロースアシレートフイルムの光学異方性が低下できることがわかった。より好ましいアシル置換度は2.60~3.00であり、さらにのぞましくは2.65~3.00である。

$[0\ 0\ 3\ 1\]$

《セルロースアシレートの重合度》

本発明に用いるセルロースアシレートは、その重合度が、粘度平均重合度で $180\sim700$ であるのが好ましく、セルロースアセテートにおいては、 $180\sim550$ であるのがより好ましく、 $180\sim400$ であるのが更に好ましく、 $180\sim350$ であるのが特に好ましい。重合度が高すぎるとセルロースアシレートのドープ溶液の粘度が高くなり、流延によりフイルム作製が困難になる。重合度が低すぎると作製したフイルムの強度が低下してしまう。平均重合度は、宇田らの極限粘度法(宇田和夫、斉藤秀夫、繊維学会誌、第18 巻第1 号、 $105\sim120$ 頁、1962 年)により測定できる。特開平9-9553 8 号公報に詳細に記載されている。

また、前記セルロースアシレートの分子量分布が、ゲルバーミエーションクロマトグラフィーによって評価することができるが、その多分散性指数Mw/Mn(Mwは質量平均分子量、Mnは数平均分子量)が小さく、分子量分布が狭いことが好ましい。具体的なMw/Mnの値としては、1.0~3.0であることが好ましく、1.0~2.0であることがさらに好ましく、1.0~1.6であることが最も好ましい。

[0032]

低分子成分が除去されると、平均分子量(重合度)が高くなるが、粘度は通常のセルロ ースアシレートよりも低くなるため有用である。低分子成分の少ないセルロースアシレー トは、通常の方法で合成したセルロースアシレートから低分子成分を除去することにより 得ることができる。低分子成分の除去は、セルロースアシレートを適当な有機溶媒で洗浄 することにより実施できる。なお、低分子成分の少ないセルロースアシレートを製造する 場合、酢化反応における硫酸触媒量を、セルロース100質量部に対して0.5~25質 量部に調整することが好ましい。硫酸触媒の量を上記範囲にすると、分子量部分布の点で も好ましい(分子量分布の均一な)セルロースアシレートを合成することができる。前記 セルロースアシレートは、使用される際には、その含水率は2質量%以下であることが好 ましく、さらに好ましくは1質量%以下であり、特には0.7質量%以下の含水率を有す るセルロースアシレートである。一般に、セルロースアシレートは、水を含有しており2 . 5~5質量%が知られている。セルロースアシレートの含水率を前記範囲にするために は、乾燥することが必要であり、その方法は目的とする含水率になれば特に限定されない 。前記セルロースアシレートの原料綿や合成方法については、発明協会公開技報(公技番 号2001-1745、2001年3月15日発行、発明協会)に、7頁~12頁に詳細 に記載されている。

[0033]

前記セルロースアシレートは置換基、置換度、重合度、分子量分布など前述した範囲であれば、単一あるいは異なる2種類以上のセルロースアシレートを混合して用いることができる。

[0034]

《セルロースアシレートへの添加剤》

本発明の透明フイルムは、セルロースアシレート溶液を用いて作製することができ、特にセルロースアシレート溶液(以下、「ドープ」という場合がある)を用いて、ソルベントキャスト法によって作製するのが好ましい。前記セルロースアシレート溶液には、各調製工程において用途に応じた種々の添加剤(例えば、光学的異方性を低下する化合物、波長分散調整剤、紫外線防止剤、可塑剤、劣化防止剤、微粒子、光学特性調整剤など)を加えることができ、これらについて以下に説明する。またその添加する時期はドープ作製工程においていずれでもといが、ドープ調製工程の最後の調製工程に添加剤を添加し調製する工程を加えて行ってもよい。

[0035]

《セルロースアシレートフイルムの光学的異方性を低下させる化合物の構造的特徴》

まず、セルロースアシレートフイルムの光学的異方性を低下させる化合物について説明する。発明者らは、鋭意検討した結果、前記光学特性を示す透明フイルムを作製するには、セルロースアシレートが面内及び膜厚方向に配向するのを抑制する化合物を用いるのが有効であることを見出した。該化合物を添加することによって、セルロースアシレートの光学的異方性を十分に低下させ、ReがゼロかつRthがゼロに近くなるようにするのが有効であることを見出した。光学的異方性を低下させる化合物は、セルロースアシレートに十分に溶解し、該化合物自身が棒状の構造や平面性の構造を持たないことが有利である。具体的には芳香族基のような平面性の官能基を複数持っている場合、それらの官能基を同一平面ではなく、非平面に持つような構造が有利である。

[0036]

《LogP値》

オクタノールー水分配係数(logP値)の測定は、JIS 日本工業規格Z7260-107(2000)に記載のフラスコ浸とう法により実施することができる。また、オクタノールー水分配係数(logP値)は実測に代わって、計算化学的手法あるいは経験的方法により見積もることも可能である。計算方法としては、Crippen'sfragmentation法(J.Chem.Inf.Comput.Sci.,27,21(1987).)、<math>Viswanadhan'sfragmentation法(J.Chem.Inf.Comput.Sci.,29,163(1989).)、Broto'sfragmentation法(<math>Eur.J.Med.Chem.-Chim.Theor.,19,71(1984).)などが好ましく用いられるが、<math>Crippen'sfragmentation法(J.Chem.Inf.Comput.Sci.,27,21(1987).)がより好ましい。ある化合物の<math>logPの値が測定方法あるいは計算方法により異なる場合に、該化合物が本発明の範囲内であるかどうかは、Crippen'sfragmentation法により判断することが好ましい。

[0037]

《光学的異方性を低下する化合物の物性》

光学異方性を低下させる化合物は、芳香族基を有してもよいし、有していなくてもよい。また光学異方性を低下させる化合物は、分子量が150~3000であることが好ましく、170~2000であることが好ましく、200~1000であることが特に好ましい。これらの分子量の範囲であれば、特定のモノマー構造であっても良いし、そのモノマーユニットが複数結合したオリゴマー構造、ポリマー構造でもよい。光学異方性を低下させる化合物は、好ましくは、温度25度で液体であるか、融点が25~250度の固体であり、さらに好ましくは、温度25度で液体であるか、融点が25~200度の固体である。また光学異方性を低下させる化合物は、セルロースアシレートフイルム作製のドープ流延、乾燥の過程で揮散しないことが好ましい。

[0038]

光学異方性を低下させる化合物の添加量は、セルロースアシレートの $0.01\sim30$ 質量%であることが好ましく、 $1\sim25$ 質量%であることがより好ましく、 $5\sim20$ 質量%であることが特に好ましい。

まお、光学異方性を低下させる化合物は、単独で用いても、2種以上化合物を任意の比で混合して用いてもよい。また、光学異方性を低下させる化合物を添加する時期はドープ作製工程中のいずれであってもよく、ドープ調製工程の最後に行ってもよい。

[0039]

光学異方性を低下させる化合物は、少なくとも一方の側の表面から全膜厚の10%までの部分における該化合物の平均含有率が、該セルロースアシレートフィルムの中央部における該化合物の平均含有率の80-99%である。本発明の化合物の存在量は、例えば、特開平8-57879号公報に記載の赤外吸収スペクトルを用いる方法などにより表面及び中心部の化合物量を測定して求めることができる。

 $[0\ 0\ 4\ 0\]$

以下に本発明で好ましく用いられる、セルロースアシレートフイルムの光学異方性を低下させる化合物の具体例を示すが、本発明はこれら化合物に限定されない。前記セルロースアシレートフイルムの光学異方性を低下させる化合物は、下記一般式(1)で表される化合物から選択することができる。

 $[0\ 0\ 4\ 1\]$

【化1】

一般式(1)

[0042]

一般式(1)において、 $R^{11} \sim R^{13}$ はそれぞれ独立に、炭素数が $1 \sim 20$ の脂肪族基を表す。 $R^{11} \sim R^{13}$ は互いに連結して環を形成してもよい。

[0043]

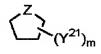
 $R^{11} \sim R^{13}$ で表される脂肪族基は置換されていてもよく、置換基の例としては、ハロゲ ン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子)、アルキル基(直鎖、分岐 、環状のアルキル基で、ビシクロアルキル基、活性メチン基を含む)、アルケニル基、ア ルキニル基、アリール基、ヘテロ環基(置換する位置は問わない)、アシル基、アルコキ シカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、カルバモ イル基、N-アシルカルバモイル基、N-スルホニルカルバモイル基、N-カルバモイル カルバモ イル基、 N - スルファモイルカルバモイル基、カルバゾイル基、カルボキシ基又 はその塩、オキサリル基、オキサモイル基、シアノ基、カルボンイミドイル基(Carb onimidoyl基)、ホルミル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基(エチレンオキシ基 もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む)、アリールオキシ基、ヘテロ 環オキシ基、アシルオキシ基、(アルコキシもしくはアリールオキシ)カルボニルオキシ 基、カルバモイルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、(アルキル、アリール又は ヘテロ環) アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基 、イミド基、(アルコキシもしくはアリールオキシ)カルボニルアミノ基、スルファモイ ルアミノ基、セミカルバジド基、アンモニオ基、オキサモイルアミノ基、Nー(アルキル もしくはアリール) スルホニルウレイド基、N-アシルウレイド基、N-アシルスルファ モイルアミノ基、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基(例えばピリジニオ基、イミダ ゾリオ基、キノリニオ基、イソキノリニオ基)、イソシアノ基、イミノ基、(アルキル又 はアリール)スルホニル基、(アルキル又はアリール)スルフィニル基、スルホ基又はそ の 塩 、 スル フ ァ モ イル 基 、 N ー ア シ ル ス ル フ ァ モ イ ル 基 、 N ー ス ル ホ ニ ル ス ル フ ァ モ イ ル 基又はその塩、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルア ミノ基、シリル基等が挙げられる。

これらの基はさらに組み合わされて複合置換基を形成してもよく、このような置換基の例としては、エトキシエトキシエチル基、ヒドロキシエトキシエチル基、エトキシカルボニルエチル基などを挙げることができる。また、 $R^{11} \sim R^{13}$ は置換基としてリン酸エステル基を含有することもでき、一般式(1)の化合物は同一分子中に複数のリン酸エステル基を有することも可能である。

[0044]

前記セルロースアシレートフイルムの光学異方性を低下させる化合物は、下記一般式(2)又は(3)で表される化合物から選択することができる。

[0045]





一般式(2)

一般式(3)

[0046]

一般式(2)及び(3)において、乙は炭素原子、酸素原子、硫黄原子、一NR²⁵ーを表し、R²⁵は水素原子又はアルキル基を表す。乙を含んで構成される5又は6員環は置換基を有していてもよく、複数の置換基が互いに結合して環を形成していてもよい。乙を含んで構成される5又は6員環の例としては、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、テトラヒドロチオフェン、チアン、ピロリジン、ピペリジン、インドリン、イソインドリン、クロマン、イソクロマン、テトラヒドロー2ープラノン、テトラヒドロー2ーピロン、4ーブタンラクタム、6ーへキサノラクタムなどを挙げることができる。

また、Zを含んで構成される5又は6員環は、ラクトン構造又はラクタム構造、すなわち、Zの隣接炭素にオキソ基を有する環状エステル又は環状アミド構造を含む。このような環状エステル又は環状アミド構造の例としては、2ーピロリドン、2ーピペリドン、5ーペンタノリド、6ーヘキサノリドを挙げることができる。

$[0\ 0\ 4\ 7]$

 R^{25} は水素原子又は、好ましくは炭素数が $1\sim 20$ 、さらに好ましくは炭素数が $1\sim 16$ 、特に好ましくは、炭素数が $1\sim 12$ であるアルキル基(鎖状、分岐状及び環状のアルキル基を含む。)を表す。 R^{25} で表されるアルキル基としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、n-7 に n-7 に n-7 に n-7 に n-7 に n-7 に n-7 に n-8 に n-7 に n-8 に n-9 に n

[0048]

Y²¹~Y²²はそれぞれ独立に、エステル基、アルコキシカルボニル基、アミド基又はカ ルバモイル基を表す。エステル基としては、好ましくは炭素数が1~20、さらに好まし くは炭素数が1~16、特に好ましくは、炭素数が1~12であり、例えば、アセトキシ 、エチルカルボニルオキシ、プロピルカルボニルオキシ、n-ブチルカルボニルオキシ、 i s o — ブチルカルボニルオキシ、 t — ブチルカルボニルオキシ、 s e c — ブチルカルボ ニルオキシ、 n ーペンチルカルボニルオキシ、 t ーアミルカルボニルオキシ、 n ーヘキシ ル カル ボニル オキシ、シ クロヘキシル カル ボニル オキシ、 1 ― エチルペンチル カル ボニル オキシ、 n ー ヘプチル カルボニルオキシ、 n ー ノニル カルボニルオキシ、 n ー ウン デシル カルボニルオキシ、ベンジルカルボニルオキシ、1-ナフタレンカルボニルオキシ、2-ナフタレンカルボニルオキシ、1 - アダマンタンカルボニルオキシなどが例示できる。ア ルコキシカルボニル基としては、好ましくは炭素数が1~20、さらに好ましくは炭素数 が1~16、特に好ましくは、炭素数が1~12であり、例えば、メトキシカルボニル、 エトキシカルボニル、 n ープロピルオキシカルボニル、イソプロピルオキシカルボニル、 n — ブトキシカルボニル、 t — ブトキシカルボニル、 i s o — ブチルオキシカルボニル、 sec-ブチルオキシカルボニル、n-ペンチルオキシカルボニル、t-アミルオキシカ ルボニル、n-ヘキシルオキシカルボニル、シクロヘキシルオキシカルボニル、2-エチ $n \sim + i = n$ シカルボニル、3,7ージメチルー3ーオクチルオキシカルボニル、3,5,5ートリメ チルヘキシルオキシカルボニル、4 — t — ブチルシクロヘキシルオキシカルボニル、2,

4-ジメチルペンチルー3-オキシカルボニル、1-アダマンタンオキシカルボニル、2-アダマンタンオキシカルボニル、ジシクロペンタジエニルオキシカルボニル、n-デシルオキシカルボニル、n-テトラデシルオキシカルボニル、n- ル、n- キサデシルオキシカルボニルなどが例示できる。

[0049]

アミド基としては、好ましくは農素数が1~20、さらに好ましくは農素数が1~16 、特に好ましくは、炭素数が1~12であり、例えば、アセタミド、エチルカルボキサミ ド、n — プロピルカルボキサミド、イソプロピルカルボキサミド、n — ブチルカルボキサ ミド、t-ブチルカルボキサミド、iso-ブチルカルボキサミド、sec-ブチルカル ボキサミド、 n ーペンチルカルボキサミド、 t ーアミルカルボキサミド、 n ーヘキシルカ ルボキサミド、シクロヘキシルカルボキサミド、1 — エチルペンチルカルボキサミド、1 ーエチルプロピルカルボキサミド、n - ヘプチルカルボキサミド、n - オクチルカルボキ サミド、1-アダマンタンカルボキサミド、2-アダマンタンカルボキサミド、n-ノニ ル カル ボキサミド、 n ード デシル カル ボキサミド、 n ー ペン タ カル ボキサミド、 n ー へキ サデシルカルボキサミドなどが例示できる。カルバモイル基としては、好ましくは炭素数 が1~20、さらに好ましくは農素数が1~16、特に好ましくは、農素数が1~12で あり、例えば、メチルカルバモイル、ジメチルカルバモイル、エチルカルバモイル、ジエ チルカルバモイル、n ープロピルカルバモイル、イソプロピルカルバモイル、n ーブチル カルバモイル、 t ーブチルカルバモイル、 i s o ーブチルカルバモイル、 s e c ーブチル カルバモ イル、 n ーペン チル カルバモ イル、 t ーア ミル カルバモ イル、 n ー ヘキシル カル バモイル、シクロヘキシルカルバモイル、2-エチルヘキシルカルバモイル、2-エチル ブチルカルバモイル、 t ー オクチルカルバモイル、 n ー へ プチルカルバモイル、 n ー オク チルカルバモイル、1 - アダマンタンカルバモイル、2 - アダマンタンカルバモイル、n ー デシル カル バモ イル 、 n ード デシル カル バモ イル 、 n ー テト ラ デシル カル バモ イル 、 n - ヘキサデシルカルバモイルなどが例示できる。

 $Y^{21} \sim Y^{22}$ は互いに連結して環を形成してもよい。 $Y^{21} \sim Y^{22}$ はさらに置換基を有していてもよく、例としては前記の $R^{11} \sim R^{13}$ に置換していても良い基の例と同様である。

[0050]

前記セルロースアシレートフイルムの光学異方性を低下させる化合物は、下記一般式(4)~(12)のいずれかで表される化合物から選択することができる。

$[0\ 0\ 5\ 1]$

一般式(4)~(12)

[0052]

前記一般式(4)~(12)において、 $Y^{31}\sim Y^{70}$ はそれぞれ独立に、エステル基、アルコキシカルボニル基、アミド基、カルバモイル基又はヒドロキシ基を表す。エステル基としては、好ましくは農素数が $1\sim 20$ 、さらに好ましくは農素数が $1\sim 16$ 、特に好ましくは、農素数が $1\sim 12$ であり、例えば、アセトキシ、エチルカルボニルオキシ、プロピルカルボニルオキシ、n-ブチルカルボニルオキシ、iso-ブチルカルボニルオキシ、t-ブチルカルボニルオキシ、sec-ブチルカルボニルオキシ、n-ペンチルカルボ

ニルオキシ、 t ーアミルカルボニルオキシ、 n ーヘキシルカルボニルオキシ、シクロヘキ シルカルボニルオキシ、1-エチルペンチルカルボニルオキシ、n-ヘプチルカルボニル オキシ、 n - ノニルカルボニルオキシ、 n - ウンデシルカルボニルオキシ、ベンジルカル ボニルオキシ、1-ナフタレンカルボニルオキシ、2-ナフタレンカルボニルオキシ、1 ーアダマンタンカルボニルオキシなどが挙げられる。アルコキシカルボニル基としては、 好ましくは農素数が1~20、さらに好ましくは農素数が1~16、特に好ましくは、農 素数が1~12であり、例えは、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、n-プロピ ル オキシ カル ボニル 、 イソプロピル オキシ カル ボニル 、 n ー ブト キシ カル ボニル 、 t ー ブ トキシカルボニル、iso-ブチルオキシカルボニル、sec-ブチルオキシカルボニル 、n-ペンチルオキシカルボニル、t-アミルオキシカルボニル、n-ヘキシルオキシカ ルボニル、シクロヘキシルオキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニルなど 、 1 ーエチルプロピルオキシカルボニル、 n ーオクチルオキシカルボニル、 3 , 7 ージメ チルー3-オクチルオキシカルボニル、3,5,5-トリメチルヘキシルオキシカルボニ ル、4-t-ブチルシクロヘキシルオキシカルボニル、2,4-ジメチルペンチル-3-オキシカルボニル、1ーアダマンタンオキシカルボニル、2ーアダマンタンオキシカルボ ニル、ジシクロペンタジエニルオキシカルボニル、n-デシルオキシカルボニル、n-ド デシルオキシカルボニル、n ― テトラデシルオキシカルボニル、n ― ヘキサデシルオキシ カルボニルなどが挙げられる。

[0053]

アミド基としては、好ましくは農素数が1~20、さらに好ましくは農素数が1~16 、特に好ましくは、農素数が1~12であり、例えば、アセタミド、エチルカルボキサミ ド、nープロピルカルボキサミド、イソプロピルカルボキサミド、nーブチルカルボキサ ミド、t-ブチルカルボキサミド、iso-ブチルカルボキサミド、sec-ブチルカル ボキサミド、nーペンチルカルボキサミド、t-アミルカルボキサミド、n-ヘキシルカ ルボキサミド、シクロヘキシルカルボキサミド、1-エチルペンチルカルボキサミド、1 ーエチルプロピルカルボキサミド、nーヘプチルカルボキサミド、nーオクチルカルボキ サミド、1-アダマンタンカルボキサミド、2-アダマンタンカルボキサミド、n-ノニ ルカルボキサミド、nードデシルカルボキサミド、nーペンタカルボキサミド、nーへキ サデシルカルボキサミドなどが挙げられる。カルバモイル基としては、好ましくは農素数 が $1\sim20$ 、さらに好ましくは農素数が $1\sim16$ 、特に好ましくは、農素数が $1\sim12$ で あり、例えは、メチルカルバモイル、ジメチルカルバモイル、エチルカルバモイル、ジエ チルカルバモイル、nープロピルカルバモイル、イソプロピルカルバモイル、nーブチル カルバモイル、 t ーブチルカルバモイル、 i so-ブチルカルバモイル、sec-ブチル カルバモ イル、 n ーペン チル カルバモ イル、 t ーア ミル カルバモ イル、 n ー ヘキシル カル バモイル、シクロヘキシルカルバモイル、2-エチルヘキシルカルバモイル、2-エチル ブチルカルバモイル、 t ー オクチルカルバモイル、 n ー ヘプチルカルバモイル、 n ー オク チルカルバモイル、1 - アダマンタンカルバモイル、2 - アダマンタンカルバモイル、n ー デシル カル バモ イル 、 n ード デシル カル バモ イル 、 n ー テト ラ デシル カル バモ イル 、 n - ヘキサデシルカルバモイルなどが挙げられる。

 $Y^{31} \sim Y^{10}$ はさらに置換基を有していてもよく、例としては前記の $R^{11} \sim R^{13}$ に置換していても良い基の例と同様である。

$[0\ 0\ 5\ 4\]$

クロヘキシル、シクロペンチル、1-アダマンチル、2-アダマンチル、ビシクロ【2.2.2】オクタン-3ーイルなどが挙げられ、アルケニル基としては、例えば、ビニル、アリル、プレニル、ゲラニル、オレイル、2-シクロペンテン-1ーイル、2-シクロペヤセン-1ーイルなどが挙げられ、アルキニル基としては、例えば、エチニル、プロパルギルなどを挙げることができる。 $V^{31}\sim V^{43}$ はさらに置換基を有していてもよく、例としては前記の $R^{11}\sim R^{13}$ に置換していてもよい基を挙げることができる。

[0055]

[0056]

前記一般式(4)~(12)において $Y^{31}\sim Y^{70}$ 、 $V^{31}\sim V^{43}$ 及び $L^{31}\sim L^{80}$ の組み合 わせにより形成される化合物の好ましい例としては、クエン酸エステル(例えば、〇一ア セチルクエン酸トリエチル、〇一アセチルクエン酸トリブチル、クエン酸アセチルトリエ チル、クエン酸アセチルトリブチル、〇一アセチルクエン酸トリ(エチルオキシカルボニ ルメチレン) エステルなど)、オレイン酸エステル(例えば、オレイン酸エチル、オレイ ン酸ブチル、オレイン酸2一エチルヘキシル、オレイン酸フェニル、オレイン酸シクロヘ キシル、オレイン酸オクチルなど)、リシノール酸エステル(例えばリシノール酸メチル アセチルなど)、セバシン酸エステル(例えばセバシン酸ジブチルなど)、グリセリンの カルボン酸エステル(例えば、トリアセチン、トリブチリンなど)、グリコール酸エステ ル(例えば、ブチルフタリルブチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、 メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、メチルフタリ ル メチル グリコレート 、プロピルフタリルプロピル グリコレート 、ブチルフタリルブチル グリコレート、オクチルフタリルオクチルグリコレートなど)、ペンタエリスリトールの カルボン酸エステル(例えば、ペンタエリスリトールテトラアセテート、ペンタエリスリ トールテトラブチレートなど)、ジペンタエリスリトールのカルボン酸エステル(例えば 、ジペンタエリスリトールヘキサアセテート、ジペンタエリスリトールヘキサブチレート 、ジペンタエリスリトールテトラアセテートなど)、トリメチロールプロバンのカルボン 酸エステル類(トリメチロールプロバントリアセテート、トリメチロールプロパンジアセ テートモノプロピオネート、トリメチロールプロバントリプロピオネート、トリメチロー ルプロパントリブチレート、トリメチロールプロパントリピバロエート、トリメチロール プロパントリ(t-ブチルアセテート)、トリメチロールプロパンジ2-エチルヘキサネ ート、トリメチロールプロパンテトラ2-エチルヘキサネート、トリメチロールプロパン ジアセテートモノオクタネート、トリメチロールプロパントリオクタネート、トリメチロ ールプロパントリ(シクロヘキサンカルボキシレート)など)、特開平11-24670 4号公報に記載のグリセロールエステル類、特開2000-63560号公報に記載のジ グリセロールエステル類、特開平11-92574号公報に記載のクエン酸エステル類、 ピロリドンカルボン酸エステル類(2ーピロリドンー5ーカルボン酸メチル、2ーピロリ ドンー 5 一カルボン酸エチル、2 一ピロリドンー 5 一カルボン酸ブチル、2 一ピロリドン - 5 - カルボン酸 2 - エチルヘキシル)、シクロヘキサンジカルボン酸エステル(cis

[0057]

[0058]

【化4】

(式中、 $R^{-1} \sim R^{-3}$ は前記一般式(1)の $R^{-1} \sim R^{-13}$ と同義であり、下記の $C-1 \sim C-7$ 6で具体例を例示する。)

[0060]

punodwoo	R	R ²	, M	Ago (
-5	CH3	C ₂ H ₅	C2H5	1.24
C-2	C ₂ H ₅	C ₂ H ₆	C2H ₆	1,58
6-3	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	2.99
6-4	i-C ₃ H ₇	i -C3H7	i-C ₃ H ₇	2.82
C-5	С4Н9	C4H ₉	C4H9	4.18
9-3	i-C4H9	i-C4Hg	i-C4H9	4.2
23	s-C4Hg	s-C4H9	s-C4Hg	4.23
8-J	t-C4Hg	t-C4H9	t-C4H9	3.06
60	C5H11	C ₅ H ₁₁	C5H11	5.37
C-10	CH ₂ C(CH ₃) ₃	CH ₂ C(CH ₃) ₃	CH2C(CH3)3	5.71
<u>-1</u>	c-CsH ₉	c-C ₅ H ₉	c-C ₅ H ₉	4.12
C-12	1-ethylpropyl	1-ethylpropyl	1-ethylpropyl	5.63
C-13	C6H13	C6H ₁₃	C ₆ H ₁₃	6.55
C-14	c-C6H11	c-C ₆ H ₁₁	c-CeH11	5.31
C-15	C7H16	C7H16	C ₇ H ₁₅	7.74
0-16	4-methylcyclohexyl	4-methylcyclohexyl	4-methylcyclohexyl	6.3
C-17	4-t-butylcyclohexyl	4-t-butylcyclohexyl	4-t-butylcyclohexyl	9.78
C-18	C8H17	CeH17	CaH17	8.93
C-19	2-ethylhexyl	2-ethylhexyl	2-ethylhexyl	8.95
020	3-methylbutyl	3-methylbutyl	3-methylbutyl	5.17

punoduoc	R	R ²	R³	logP
	1,3-dimethylbutyl	1,3-dimethylbutyl	1,3-dimethylbutyl	6.41
	1-isopropyl-2-methylpropyl	1-isopropyl-2-methylpropyl	1-isopropyl-2-methylpropyl	8.05
	2-ethylbutyl	2-ethylbutyl	2-ethylbutyl	6.57
	3,5,5-trimethylhexyl	3,5,5-trimethylhexyl	3,5,5-trimethylhexyl	9.84
C-25	cyclohexylmethyl	cyclohexylmethyl	cyclohexylmethyl	6.25
C-26	CH3	CH ₃	2-ethylhexyl	3.35
C-27	CH ₃	CH ₃	1-adamantyl	2.27
C-28	CH3	£	C12H26	4.93
C-29	C ₂ H ₅	C2H ₅	2-ethylhexyl	4.04
C-30	C ₂ H ₆	C ₂ H ₅	1-adamantyl	2,96
0-31	C2Hs	C2H ₅	C12H26	5,62
C-32	C4H ₉	C4H ₉	cyclohexyl	4.55
C-33	C4H ₉	C4H ₉	C6H13	4.97
C-34	C4H9	C4H ₉	C8H17	5.76
C-35	C4H ₉	C4H9	2-ethylhexyl	5.77
0-36	C4H9	C4H9	C ₁₀ H ₂₁	6,55
0-37	C4H9	C4H ₉	C ₁₂ H ₂₅	7,35
C-38	C4Hg	C4H ₉	1-adamanty]	4.69
65-3	C4Hg	C4H ₉	C ₁₆ H ₃₃	8.93
C-40	C4H9	C4H9	dicyclopentadienyl	4.68

compound	24	R ²	R	lagp
C-41	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃	C14H29	9.72
C-42	C6H ₁₃	CeHta	GgH17	7.35
C-43	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃	2-ethylhexyl	7.35
C-44	C6H13	C ₆ H ₁₃	C10H21	8.14
C-45	CeH13	C ₆ H ₁₃	C12H25	8,93
C-46	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃	1-adamantyl	6.27
C-47	4-chlorobutyl	4-chlorobutyl	4-chlorobutyl	4.18
C-48	4-chlorohexyl	4-chlorohexyl	4-chlorohexyl	6.55
C-49	4-bromobutyl	4-bromobutyl	4-bromobutyl	4.37
C-50	4-bromohexyl	4-bromohexyl	4-bromohexyl	6.74
0-51	(CH ₂) ₂ 0CH ₂ CH ₃	(CH2)20CH2CH3	(CH ₂) ₂ 0CH ₂ CH ₃	1.14
C-52	CgH ₁₇	C ₈ H ₁₇	(CH ₂) ₂ 0(CH ₂) ₂ 0CH ₂ CH ₃	6.55
C-53	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃	(CH ₂) ₂ 0(CH ₂) ₂ 0CH ₂ CH ₃	4.96
C-54	C4H ₉	C4H9	(CH ₂) ₂ 0(CH ₂) ₂ 0CH ₂ CH ₃	3.38
C-55	C4Hg	CaHg	(CH ₂) ₂ 0(CH ₂) ₂ 0CH ₂ 0H	2.59
C-56	GeH13	C ₆ H ₁₃	(CH ₂) ₂ 0(CH ₂) ₂ 0CH ₂ 0H	4.18
C-57	C ₈ H ₁₇	CeH17	(CH ₂) ₂ 0(CH ₂) ₂ 0CH ₂ 0H	5.76
C58	C4H ₉	(CH ₂) ₂ 0(CH ₂) ₂ 0CH ₂ 0H	(CH ₂) ₂ 0(CH ₂) ₂ 0CH ₂ 0H	2.2
C-59	C4H9	C4Hg	CH ₂ CH=CH ₂	4.19
09-0	C4Hg	CH2CH=CH2	CH ₂ CH=CH ₂	3.64

[0063]

punoduos	- Dec	R ²	R ₃	logP
C-61	(CH ₂) ₂ CO ₂ CH ₂ CH ₃	(CH ₂) ₂ CO ₂ CH ₂ CH ₃	(CH ₂) ₂ CO ₂ CH ₂ CH ₃	Ξ
C-62	(CH ₂) ₂ CO ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃	(CH ₂) ₂ CO ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃	(CH ₂) ₂ CO ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃	3.69
C-63	(CH ₂) ₂ CONH(CH ₂) ₃ CH ₃	(CH ₂) ₂ CONH(CH ₂) ₃ CH ₃	(CH ₂) ₂ CONH(CH ₂) ₃ CH ₃	1.74
C-64	C4H ₉	C4H ₉	$(CH_2)_40P=0(0C_4H_9)_2$	99.9
C-65	C4H ₉	C4H ₉	$(CH_2)_3OP=O(OC_4H_3)_2$	6.21
99-0	C4H9	C4Hg	$(CH_2)_2OP=0(0C_4H_9)_2$	6.16
29-0	C4H ₉	C4Hg	$(CH_2)_20(CH_2)_20P=0(CC_4H_9)_2$	5.99
89-0	C6H13	CeH13	$(CH_2)_20(CH_2)_20P=0(0C_4H_9)_2$	7.58
69-2	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃	$(CH_2)_40P=0(0C_4H_9)_2$	8.25
0/-0	c-C ₆ H ₁₃	C-C6H13	$(CH_2)_2O(CH_2)_2OP=O(OC_4H_8)_2$	6.35
C-71	C ₆ H ₁₂ C1	C ₆ H ₁₂ C1	$(CH_2)_2O(CH_2)_2OP=O(OC_4H_9)_2$	7.18
C-72	C4HgC1	C4HBC1	$(CH_2)_2O(CH_2)_2OP=O(OC_4H_9)_2$	5.6
C-73	C4HgCl	C4HgC1	$(CH_2)_20(CH_2)_2OP=0(OC_4H_8C1)_2$	5.59
C-74	C4H9	C4H ₉	2-tetrahydrofuranyl	3.27
C-75	C4H9	2-tetrahydrofuranyl	2-tetrahydrofuranyl	2.36
92-0	2-tetrahydrofuranyl	2-tetrahydrofurany]	2-tetrahydrofuranyl	1.45

【化9】

H₃CH₂COCO	O_O2CCH2CH3	H ₃ C(H ₂ C) ₂ OCO	O_O2C(CH2)2CH3
H₃CH₂COCO	O ₂ CCH ₂ CH ₃ O ₂ CCH ₂ CH ₃	H ₃ C(H ₂ C) ₂ OCO	O ₂ C(CH ₂) ₂ CH ₃ O ₂ C(CH ₂) ₂ CH ₃
	C-220 (2.15)		C-221 (4.45)
HO ^ H₃CH₂COCO ′	O ₂ CCH ₂ CH ₃	H3C(H2C)3OCO	$O_2C(CH_2)_3CH_3$ $O_2C(CH_2)_3CH_3$
	O ₂ CGH ₂ CH ₃ C-222 (1.27)		O ₂ C(CH ₂) ₃ CH ₃ C-223 (6.53)
H₃CH₂COCO_	O ₂ CCH ₂ CH ₃ O ₂ CCH ₂ CH ₃	H ₃ C(H ₂ C) ₂ OCO_	O ₂ C(CH ₂) ₂ CH ₃ O ₂ C(CH ₂) ₂ CH ₃
H₃CH₂COCO	O ₂ CCH ₂ CH ₃ O ₂ CCH ₂ CH ₃	H ₃ C(H ₂ C) ₂ OCO	O ₂ C(CH ₂) ₂ CH ₃ O ₂ C(CH ₂) ₂ CH ₃
	C-224 (2.23)		C-225 (5.01)
H₃CH₂COCO.	O ₂ CCH ₂ CH ₃ O ₂ CCH ₂ CH ₃	H₃C(H₂C)₃OCO_	O ₂ C(CH ₂) ₃ CH ₃ O ₂ C(CH ₂) ₃ CH ₃
H₃CH₂COCO	O ₂ CCH ₂ CH ₃	H ₃ C(H ₂ C) ₃ OCO	O ₂ C(CH ₂) ₃ CH ₃
	C-226 (1.31)		C-227 (5.69)
H₃CH₂CO₂C.	CO ₂ CH ₂ CH ₃	H ₃ C(H ₂ C) ₂ O ₂ C	CO ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃
H ₃ CH ₂ CO ₂ C	CO ₂ CH ₂ CH ₃	H ₃ C(H ₂ C) ₂ O ₂ C	CO ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃
	C-228 (1.56)		C-229 (3.51)
H ₃ C(H ₂ C) ₃ O ₂ C H ₃ C(H ₂ C) ₃ O ₂ C	CO ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃	○ N	HCOCH2C(CH2CH3)(CH2)3CH3
[0066	C-230 (5.18)		C-231 (3.90)

【化11】

$$C_2H_5OC_0$$
 COC_2H_5 $(H_3C)_3COC_0$ $COC_1COC_1COC_1$ COC_1COC_1 COC_1 COC_1

$$C_7H_{15}OC_0$$
 COC_7H_{15} COC_7H_{15}

 $[0\ 0\ 6\ 7]$

【化12】

CH2OCOCH2CH3

H3CH2COCOH2CH2CH2CH2CH4CH2CH2CH2CH3)2

CH2OCOCH2CH3

C-443 (3.37)

[0069]

前記セルロースアシレートフイルムの光学異方性を低下させる化合物は、下記一般式(13)又は(14)で表される化合物から選択することができる。

 $[0 \ 0 \ 7 \ 0]$

【化14】

一般式(13)

一般式(14)

$$\begin{matrix} & & O \\ \parallel & & \\ S - R^{5a} \\ \parallel & O \end{matrix}$$

[0072]

上記一般式(13)において、 R^{1a} はアルキル基またはアリール基を表し、 R^{2a} および R^{3a} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。また、 R^{1a} 、R2aおよび R^{3a} の農素原子数の総和が10以上であることが特に好ましい。また、一般式(14)中、R^{4a}およびR^{5a}はそれぞれ独立に、アルキル基またはアリール基を表す。また 、 R^{4a} および R^{5a} の農素原子数の総和は10以上であり、各々、アルキル基およびアリー ル基は置換基を有していてもよい。置換基としてはフッ素原子、アルキル基、アリール基 、アルコキシ基、スルホン基およびスルホンアミド基が好ましく、アルキル基、アリール 基、アルコキシ基、スルホン基およびスルホンアミド基が特に好ましい。また、アルキル 基は直鎖であっても、分岐であっても、環状であってもよく、炭素原子数1~25のもの が好ましく、6~25のものがより好ましく、6~20のもの(例えば、メチル、エチル 、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、t-ブチル、アミル、イソアミル、t ーアミル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、オクチル、ビシクロオクチル、ノニル 、アダマンチル、デシル、t-オクチル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデ シル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、ジデシ ル)が特に好ましい。アリール基としては炭素原子数が6~30のものが好ましく、6~ 24のもの(例えば、フェニル、ビフェニル、テルフェニル、ナフチル、ビナフチル、ト リフェニルフェニル)が特に好ましい。

[0073]

一般式(13)または一般式(14)で表される化合物の好ましい例を下記に示すが、 本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

 $[0 \ 0 \ 7 \ 4]$

【化16】

[0075]

【化17】

[0076]

【化18】

【化19】

【化20】

[0079]

B - 34

前記セルロースアシレートフイルムの光学異方性を低下させる化合物は、下記一般式(15)で表される化合物から選択することができる。

B-35

[0080]

【化21】

一般式(15)

$$R^{1b}$$
 R^{2b}
 R^{3b}
 R^{3b}

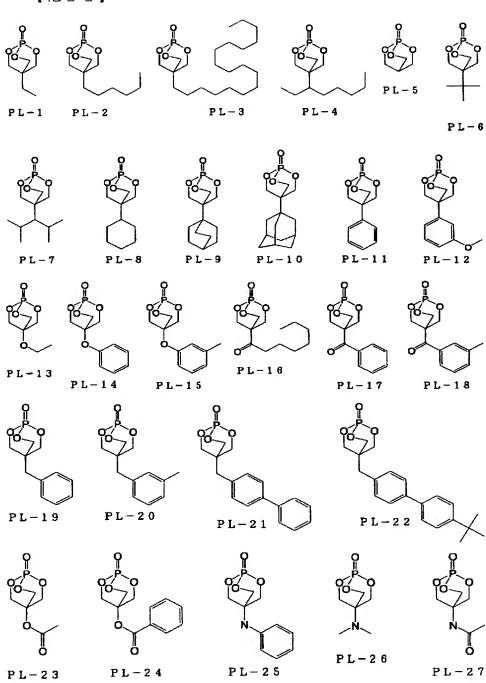
[0081]

上記一般式(15)において、 R^{1b} 、 R^{2b} および R^{3b} はそれぞれ独立に、水素原子また は農素原子数が1~5のアルキル基(例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル 、ブチル、アミル、イソアミル)であることが好ましく、 R^{1b} 、 R^{2b} および R^{3b} の少なく とも1つ以上が農素原子数1~3のアルキル基(例えば、メチル、エチル、プロピル、イ ソプロピル)であることが特に好ましい。 X^{15} は、単結合、-O-、-CO-、アルキレ ン基(好ましくは農素原子数1~6、より好ましくは1~3のもの、例えばメチレン、エ チレン、プロピレン)またはアリーレン基(好ましくは農素原子数6~24、より好まし くは6~12のもの。例えば、フェニレン、ビフェニレン、ナフチレン)から選ばれる1 種以上の基から形成される2価の連結基であることが好ましく、一〇一、アルキレン基ま たはアリーレン基から選ばれる1種以上の基から形成される2価の連結基であることが特 に好ましい。 Y^{15} は、水素原子、アルキル基(好ましくは炭素原子数 $2 \sim 25$ 、より好ま しくは2~20のもの。例えば、エチル、イソプロピル、t-ブチル、ヘキシル、2-エ チルヘキシル、 t ー オクチル、ドデシル、シクロヘキシル、ジシクロヘキシル、アダマン チル)、アリール基(好ましくは農素原子数6~24、より好ましくは6~18のもの。 例えば、フェニル、ビフェニル、テルフェニル、ナフチル)またはアラルキル基(好まし くは農素原子数7~30、より好ましくは7~20のもの。例えば、ベンジル、クレジル 、tーブチルフェニル、ジフェニルメチル、トリフェニルメチル)であることが好ましく 、アルキル基、アリール基またはアラルキル基であることが特に好ましい。 $-X^{15}-Y^{15}$ の組み合わせとしては、 $-X^{15}-Y^{15}$ の総農素数が $0\sim40$ であることが好ましく、 $1\sim$ 30であることがさらに好ましく、1~25であることが最も好ましい。

以下に、一般式(15)で表される化合物の好ましい例を下記に示すが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

[0082]

【化22】



[0083]

【化23】

[0084]

前記セルロースアシレートフイルムの光学異方性を低下させる化合物は、下記一般式(16)で表される化合物から選択することができる。

PL-43

PL-42

[0085]

【化24】

一般式(16)

$$Q^{2}$$
 Q^{1}
 X^{16}
 Q^{3}

[0086]

式中、 Q^1 、 Q^2 および Q^3 はそれぞれ独立に5又は6 員環を表し、炭化水素環でもヘテロ環でもよく、また、これらは単環であってもよいし、更に他の環と縮合環を形成してもよい。炭化水素環として好ましくは、置換または無置換のシクロヘキサン環、置換または無置換のシクロペンタン環、芳香族炭化水素環であり、より好ましくは芳香族炭化水素環である。ヘテロ環として好ましくは5 又は6 員環の酸素原子、窒素原子あるいは硫黄原子のうち少なくとも1つを含む芳香族ヘテロ環である。

 Q^1 、 Q^2 および Q^3 として好ましくは芳香族炭化水素環または芳香族へテロ環である。芳香族炭化水素環として好ましくは(好ましくは炭素数 6 ~ 3 0 の単環または二環の芳香族炭化水素環(例えばベンゼン環、ナフタレン環などが挙げられる。)であり、より好ましくは炭素数 6 ~ 2 0 の芳香族炭化水素環、更に好ましくは炭素数 6 ~ 1 2 の芳香族炭化水素環である。)更に好ましくはベンゼン環である。

[0087]

芳香族へテロ環として好ましくは酸素原子、窒素原子あるいは硫黄原子を含む芳香族へテロ環である。ヘテロ環の具体例としては、例えば、フラン、ピロール、チオフェン、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、プリン、チアゾリン、チアゾール、チアジアゾール、オキサゾリン、オキサゾール、オキサジアゾール、キノリン、ファリジン、アクリジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、アクリジン、フェナントロリン、フェナジン、テトラゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、ベンゾトリアゾール、テトラザインデンなどが挙げられる。芳香族ヘテロ環として好ましくは、ピリジン、トリアジン、キノリンである。 Q^1 、 Q^2 および Q^3 としてより好ましくは芳香族農化水素環であり、より好ましくはベンゼン環である。また Q^2 および Q^3 は置換基を有してもよく、置換基としては後述の置換基Tが挙げられる

[0088]

 X^{16} はB、C-R(Rは水素原子または置換基を表す。)、N、P、P=Oを表し、X 16 として好ましくはB、C-R(Rとして好ましくはアリール基、置換又は未置換のアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、カルボキシル基であり、より好ましくはアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子であり、更に好ましくはアルコキシ基、ヒドロキシ基であり、特に好ましくはC-R、Nであり、特に好ましくはC-Rである。

[0089]

次に、一般式(17)で表される化合物について説明する。一般式(17)は、前記一般式(16)の好ましい態様でもある。

[0090]

一般式(17)

[0091]

式中、 X^{17} はB、C-R(Rは水素原子または置換基を表す。)、N、P、P=Oを表し X^{17} として好ましくはB、C-R(Rとして好ましくはアリール基、置換又は未置換のアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、カルボキシル基であり、より好ましくはアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基であり、サン基、ハロゲン原子であり、更に好ましくはアルコキシ基、ヒドロキシ基であり、特に好ましくはC-R、Nであり、特に好ましくはC-R

[0092]

R11c, R12c, R13c, R14c, R15c, R21c, R22c, R23c, R24c, R25c, R31c, R^{32c} 、 R^{33c} 、 R^{34c} 及び R^{35c} は水素原子または置換基を表し、置換基としては後述の置 換基Tが適用できる。R^{11c}、R^{12c}、R^{13c}、R^{14c}、R^{15c}、R^{21c}、R^{22c}、R^{23c}、R²⁴ c、R^{25c}、R^{31c}、R^{32c}、R^{33c}、R^{34c}及びR^{35c}として好ましくはアルキル基、アルケ ニル基、アルキニル基、アリール基、置換又は未置換のアミノ基、アルコキシ基、アリー ルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル オキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニル アミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、 アリールチオ基、スルホニル基、スルフィニル基、ウレイド基、リン酸アミド基、ヒドロ キシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素 原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィ ノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(好ましくは炭素数 1~30、より好ましく は1~12であり、ヘテロ原子としては、例えは窒素原子、酸素原子、硫黄原子、具体的 には例えばイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、ピペリジル、モルホリノ、ベン ゾオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリルなどが挙げられる。)、シリル 基であり、より好ましくはアルキル基、アリール基、置換または無置換のアミノ基、アル コキシ基、アリールオキシ基であり、更に好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキ シ基である。

これらの置換基は更に置換されてもよい。また、置換基が二つ以上ある場合は、同じでも異なってもよい。また、可能な場合には互いに連結して環を形成してもよい。

[0093]

以下に前述の置換基下について説明する。置換基下としては例えばアルキル基(好ましくは炭素数 $1 \sim 20$ 、より好ましくは炭素数 $1 \sim 12$ 、特に好ましくは炭素数 $1 \sim 8$ であ

```
り、例之ばメチル、エチル、isoープロピル、tert-ブチル、n-オクチル、n-
デシル、n-ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙
げられる。)、アルケニル基(好ましくは農素数2~20、より好ましくは農素数2~1
2、特に好ましくは農素数2~8であり、例えばビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペ
ンテニルなどが挙げられる。)、アルキニル基(好ましくは農素数2~20、より好まし
くは 農素数 2~12、特に好ましくは 農素数 2~8であり、 例えばプロパルギル、3~ペ
ンチニルなどが挙げられる。)、アリール基(好ましくは農素数6~30、より好ましく
フェニル、ナフチルなどが挙げられる。)、置換又は未置換のアミノ基(好ましくは農素
数0~20、より好ましくは炭素数0~10、特に好ましくは炭素数0~6であり、例え
ばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノなどが挙
げられる。)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~1
2、特に好ましくは農素数1~8であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシなどが挙
げられる。)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6~20、より好ましくは炭素数6
~16、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニルオキシ、2ーナフチルオ
キシなどが挙げられる。)、アシル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素
数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホル
ミル、ピバロイルなどが挙げられる。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは農素数2
\sim 20、より好ましくは炭素数 2\sim 16、特に好ましくは炭素数 2\sim 12 であり、例えば
メトキシカルボニル、エトキシカルボニルなどが挙げられる。)、アリールオキシカルボ
ニル基 (好ましくは農素数 7~20、より好ましくは農素数 7~16、特に好ましくは農
素数7~10であり、例えはフェニルオキシカルボニルなどが挙げられる。)、アシルオ
キシ基(好ましくは農素数2~20、より好ましくは農素数2~16、特に好ましくは農
素数2~10であり、例えはアセトキシ、ベンゾイルオキシなどが挙げられる。)、アシ
ルアミノ基(好ましくは炭素数 2 ~ 2 0 、より好ましくは炭素数 2 ~ 1 6 、特に好ましく
は農素数2~10であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノなどが挙げられる。
)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数
2~16、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニルアミノなど
が挙げられる。)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは農素数7~20、よ
り好ましくは炭素数7~16、特に好ましくは炭素数7~12であり、例えばフェニルオ
キシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1
\sim 20、より好ましくは農素数1\sim 16、特に好ましくは農素数1\sim 12であり、例えば
メタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなどが挙げられる。)、スルファモ
イル基(好ましくは農素数0~20、より好ましくは農素数0~16、特に好ましくは農
素数 0 ~ 1 2 であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファ
モイル、フェニルスルファモイルなどが挙げられる。)、カルバモイル基(好ましくは農
素数1~20、より好ましくは農素数1~16、特に好ましくは農素数1~12であり、
例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイ
ルなどが挙げられる。)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは
などが挙げられる。)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6~20、より好ましくは炭
素数6~16、特に好ましくは農素数6~12であり、例えばフェニルチオなどが挙げら
れる。)、スルホニル基(好ましくは農素数1~20、より好ましくは農素数1~16、
特に好ましくは農素数1~12であり、例えばメシル、トシルなどが挙げられる。)、ス
ルフィニル基(好ましくは炭素数 1~20、より好ましくは炭素数 1~16、特に好まし
くは農素数1~12であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニルなどが挙
げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素数 1 \sim 20、より好ましくは炭素数 1 \sim 16
、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウ
レイドなどが挙げられる。)、リン酸アミド基(好ましくは農素数1~20、より好まし
くは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えはジエチルリン酸アミ
```

ド、フェニルリン酸アミドなどが挙げられる。)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(好ましくは農素数1~30、より好ましくは1~12であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子、具体的には例えばイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、ピペリジル、モルホリノ、ベンゾオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリルなどが挙げられる。)、シリル基(好ましくは、農素数3~40、より好ましくは農素数3~24であり、例えば、トリメチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる)などが挙げられる。これらの置換基は更に置換されてもよい。また、置換基が二つ以上ある場合は、同じでも異なってもよい。また、可能な場合には互いに連結して環を形成してもよい。

[0094]

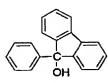
以下に一般式(16)又は(17)で表される化合物に関して具体例を挙げるが、本発明は以下の具体例によって何ら限定されることはない。

[0095]

【化26】

D-14

D-15



[0097]

E-12

E-13

E-15

E-21

【化32】

E-32

[0102]

本発明の発明者らは、鋭意検討した結果、オクタノールー水分配係数(LogP値)が 0~7である、多価アルコールエステル化合物、カルボン酸エステル化合物、多環カルボン酸化合物、ビスフェノール誘導体をセルロースアシレートに添加することによっても、 光学的異方性を低下させ得ることを見出した。

[0103]

オクタノールー水分配係数(LogP値)が0~7である、多価アルコールエステル化合物、カルボン酸エステル化合物、多環カルボン酸化合物、ビスフェノール誘導体の具体例を以下に示す。

$[0\ 1\ 0\ 4]$

(多価アルコールエステル化合物)

本発明に使用可能な多価アルコールエステルは、2価以上の多価アルコールと1種以上のモノカルボン酸とのエステルである。多価アルコールエステル化合物としては以下のものが例としてあげられるが、本発明はこれらに限定されない。

$[0\ 1\ 0\ 5\]$

(多価アルコール)

好ましい多価アルコールの例としては、例えばアドニトール、アラビトール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1, 2-プロバンジオール、1, 3-プロバンジオール、1, 3-プロバンジオール、1, 3-プロバンジオール、1, 1, 1-ブタンジオール、1, 1-ブタンジオール、1, 1-ブタンジオール、1, 1-ベンタンジオール、1-ベンタンジオール、1-ベンタンジオール、1-ベンタン・1-ベンタン

[0106]

(モノカルボン酸)

前記多価アルコールエステルにおけるモノカルボン酸としては、特に制限はなく、公知の脂肪族モノカルボン酸、脂環族モノカルボン酸、芳香族モノカルボン酸等を用いることができる。脂環族モノカルボン酸、芳香族モノカルボン酸を用いるとセルロースアシレートフイルムの透湿度、含水率、保留性を向上させる点で好ましい。

$[0\ 1\ 0\ 7\]$

好ましいモノカルボン酸の例としては、以下のようなものを挙げることができるが、本 発明はこれに限定されるものではない。 脂肪族モノカルボン酸としては、炭素数 $1\sim32$ の直鎖又は側鎖を有する脂肪酸を好ましく用いることができる。炭素数は $1\sim20$ であることが更に好ましく、 $1\sim10$ であることが特に好ましい。酢酸を含有するとセルロースエステルとの相溶性が増すため好ましく、酢酸と他のモノカルボン酸を混合して用いることも好ましい。

[0108]

好ましい脂肪族モノカルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、2ーエチルーへキサンカルボン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、バルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸等の飽和脂肪酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸等の不飽和脂肪酸等を挙げることができる。これらは更に置換基を有しても良い

[0109]

好ましい脂環族モノカルボン酸の例としては、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキ サンカルボン酸、シクロオクタンカルボン酸、又はそれらの誘導体を挙げることができる

[0110]

好ましい芳香族モノカルボン酸の例としては、安息香酸、トルイル酸等の安息香酸のベンゼン環にアルキル基を導入したもの、ビフェニルカルボン酸、ナフタリンカルボン酸、テトラリンカルボン酸等のベンゼン環を2個以上有する芳香族モノカルボン酸、又はそれらの誘導体を挙げることができる。特に安息香酸が好ましい。

$[0\ 1\ 1\ 1\]$

前記多価アルコールエステルにおけるカルボン酸は一種類でも、二種以上の混合でもよい。また、多価アルコール中の〇H基は全てエステル化してもよいし、一部を〇H基のままで残してもよい。好ましくは、分子内に芳香環もしくはシクロアルキル環を3つ以上有することが好ましい。

$[0\ 1\ 1\ 2]$

多価アルコールエステル化合物としては、以下の化合物を例としてあげることができるが、本発明はこれらに限定されない。

$[0\ 1\ 1\ 3\]$

1-3

1-5

【0114】

$$C_4H_9-C-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-C-C_4H_9$$

1-9

1-10

(カルボン酸エステル化合物)

本発明に使用可能なカルボン酸エステル化合物としては、以下の化合物を例として挙げ ることができるが、本発明はこれらに限定されない。具体的には、フタル酸エステル及び クエン酸エステル等、フタル酸エステルとしては、例えばジメチルフタレート、ジエチル フタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジオクチルフタレート及びジエチルヘキシル フタレート等、またクエン酸エステルとしてはクエン酸アセチルトリエチル及びクエン酸 アセチルトリブチルを挙げることが出来る。またその他、オレイン酸ブチル、リシノール 酸メチルアセチル、セバチン酸ジブチル、トリアセチン、トリメチロールプロパントリベ ン ゾエート 等も挙げられる。 アルキルフタリルアルキル グリコレートもこの目的で好まし く用いられる。アルキルフタリルアルキルグリコレートのアルキルは炭素原子数1~8の アルキル基である。アルキルフタリルアルキルグリコレートとしてはメチルフタリルメチ ルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、プロピルフタリルプロピルグリコ レート、ブチルフタリルブチルグリコレート、オクチルフタリルオクチルグリコレート、 メチルフタリルエチルグリコレート、エチルフタリルメチルグリコレート、エチルフタリ ルプロピルグリコレート、プロピルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルプロピ ルグリコレート、メチルフタリルブチルグリコレート、エチルフタリルブチルグリコレー ト、ブチルフタリルメチルグリコレート、ブチルフタリルエチルグリコレート、プロピル フタリルブチルグリコレート、ブチルフタリルプロピルグリコレート、メチルフタリルオ クチルグリコレート、エチルフタリルオクチルグリコレート、オクチルフタリルメチルグ リコレート、オクチルフタリルエチルグリコレート等を挙げることができ、メチルフタリ ル メチル グリコレート、エチルフタリルエチル グリコレート、プロピルフタリルプロピル グリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、オクチルフタリルオクチルグリコレ ートが好ましく、特にエチルフタリルエチルグリコレートが好ましく用いられる。またこ れらアルキルフタリルアルキルグリコレート等を2種以上混合して使用してもよい。

$[0\ 1\ 1\ 6\]$

カルボン酸エステル化合物としては、以下の化合物を例として挙げることができるが、 本発明はこれらに限定されない。

 $[0\ 1\ 1\ 7]$ 【化35】

[0118]

J-7

J-8 J-9

(多環カルボン酸化合物)

本発明に使用可能な多環カルボン酸化合物は、分子量が3000以下の化合物であることが好ましく、特に250~2000以下の化合物であることが好ましい。環状構造に関して、環の大きさについて特に制限はないが、3~8個の原子から構成されていることが好ましく、特に6員環及び/又は5員環であることが好ましい。これらが農素、酸素、珪素あるいは他の原子を含んでいてもよく、環の結合の一部が不飽和結合であってよく、例えば6員環がベンゼン環、シクロヘキサン環でもよい。本発明の化合物は、このような環状構造が複数含まれているものであり、例えば、ベンゼン環とシクロヘキサン環を方らも分子内に有していたり、2個のシクロヘキサン環を有していたり、ナフタレの誘導体あるいはアントラセン等の誘導体であってもよい。より好ましくはこのような環状構造を分子内に3個以上含んでいる化合物であることが好ましい。また、少なくとも環状構造の1つの結合が不飽和結合を含まないものであることが好ましい。具体的には、アビエチン酸、デヒドロアビエチン酸、パラストリン酸などのアビエチン酸誘導体が代表的であり、以下にこれら化合物の化学式を示すが、特にこれらに限定されるものではない。

$[0 \ 1 \ 2 \ 0]$

K-1

K-2

K-3

K-4

K-5

[0121]

(ビスフェノール誘導体)

本発明に使用可能なビスフェノール誘導体は、分子量が10000以下であることが好ましく、この範囲であれば単量体でもよいし、オリゴマー、ポリマーでも良い。また他のポリマーとの共重合体でもよいし、末端に反応性置換基が修飾されていてもよい。以下にこれら化合物の化学式を示すが、特にこれらに限定されるものではない。

[0122]

【化38】

L-2

L-3

$$\mathsf{OH} - \left(\begin{array}{c} \mathsf{CH_3} \\ \dot{\mathsf{C}} \\ \dot{\mathsf{CH_3}} \end{array} \right) - \mathsf{O} - \left(\begin{array}{c} \mathsf{CH_3} \\ \dot{\mathsf{C}} \\ \dot{\mathsf{CH_3}} \end{array} \right) - \mathsf{OH}$$

L-4

L-5

L-6

$[0 \ 1 \ 2 \ 3]$

なお、ビスフェノール誘導体の上記具体例中で、 $R^1 \sim R^4$ は水素原子、又は炭素数 $1 \sim 10$ のアルキル基を表す。 1、m、n は繰り返し単位を表し、特に限定はしないが、 $1 \sim 100$ の整数が好ましく、 $1 \sim 20$ の整数がさらに好ましい。

[0124]

《波長分散調整剤》

次に、セルロースアシレートフイルムの波長分散を低下させる化合物について説明する。本発明の発明者らは、鋭意検討した結果、 $200 \sim 400$ n m の紫外領域に吸収を持ち、フイルムの|Re(400)-Re(700)| | 及び|Rth(400)-Rth(700)| | を低下させる化合物を少なくとも1種、セルロースアシレート固形分に対して0.01~30重量%含むことによって、セルロースアシレートフイルムのRe、Rthの波長分散を調整し得ることを見出した。該化合物の添加量については特に制限はないが、上記した様に、添加量は0.1~30重量%であるのが好ましい。

[0125]

セルロースアシレートフイルムのRe、Rthの値は一般に短波長側よりも長波長側が大きい波長分散特性となる。したがって相対的に小さい短波長側のRe、Rthを大きくすることによって波長分散を平滑にすることが要求される。一方200~400 nmの紫外領域に吸収を持つ化合物は短波長側よりも長波長側の吸光度が大きい波長分散特性をもつ。この化合物自身がセルロースアシレートフイルム内部で等方的に存在していれば、化合物自身の複屈折性、ひいてはRe、Rthの波長分散は吸光度の波長分散と同様に短波長側が大きいと想定される。

[0126]

したがって上述したような、200~400nmの紫外領域に吸収を持ち、化合物自身

のRe、Rthの波長分散が短波長側が大きいと想定されるものを用いることによって、セルロースアシレートフイルムのRe、Rthの波長分散を調製することができる。このためには波長分散を調整する化合物はセルロースアシレートに十分均一に相溶することが要求される。このような化合物の紫外領域の吸収帯範囲は $200\sim400$ nmが好ましいが、 $220\sim395$ nmがより好ましく、 $240\sim390$ nmがさらに好ましい。

[0127]

また、近年テレビやノートバソコン、モバイル型携帯端末などの液晶表示装置ではより少ない電力で輝度を高めるに、液晶表示装置に用いられる光学部材の透過率が優れたものが要求されている。その点においては、200~400 n m の紫外領域に吸収を持ち、フイルムの | R e (400) | R e (700) | 及び | R t h (400) | R t h (700) | を低下させる化合物をセルロースアシレートフイルムに添加する場合、分光透過率が優れている要求される。本発明の透明フイルムとして用いられるセルロースアシレートフイルムは、波長380 n m における分光透過率が45%以上95%以下であり、かつ波長350 n m における分光透過率が10%以下であることがのぞましい。

[0128]

上述のような、本発明で好ましく用いられる波長分散調整剤は揮散性の観点から分子量が250~1000であることが好ましい。より好ましくは260~800であり、更に好ましくは270~800であり、特に好ましくは300~800である。これらの分子量の範囲であれば、特定のモノマー構造であっても良いし、そのモノマーユニットが複数結合したオリゴマー構造、ポリマー構造でも良い。

[0129]

波長分散調整剤は、セルロースアシレートフイルム作製のドープ流延、乾燥の過程で揮散しないことが好ましい。

[0130]

(化合物添加量)

上述した本発明で好ましく用いられる波長分散調整剤の添加量は、セルロースアシレートの $0.01\sim30$ 重量%であることが好ましく、 $0.1\sim20$ 重量%であることがより好ましく、 $0.2\sim10$ 重量%であることが特に好ましい。

$[0\ 1\ 3\ 1]$

(化合物添加の方法)

またこれら波長分散調整剤は、単独で用いても、2種以上化合物を任意の比で混合して 用いてもよい。

またこれら波長分散調整剤を添加する時期はドープ作製工程中の何れであってもよく、 ドープ調製工程の最後に行ってもよい。

$[0\ 1\ 3\ 2]$

本発明に好ましく用いられる波長分散調整剤の具体例としては、例えばベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノ基を含む化合物、オキシベンゾフェノン系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ニッケル錯塩系化合物などが挙げられるが、本発明はこれら化合物だけに限定されるものではない。

$[0\ 1\ 3\ 3]$

前記波長分散調整剤は、下記一般式(101)で表されるベンゾトリアゾール系化合物から選択するのが好ましい。

$[0\ 1\ 3\ 4\]$

一般式(101)

 $Q^{1e}-Q^{2e}-OH$

[0135]

式中、 Q^{1e} は含窒素芳香族ヘテロ環であり、 Q^{2e} は芳香族環である。

[0136]

 $Q^{\perp e}$ は含窒素方向芳香族へテロ環を表し、好ましくは $5\sim7$ 員の含窒素芳香族へテロ環であり、より好ましくは $5\sim6$ 員の含窒素芳香族へテロ環であり、例えば、イミダゾール

、ピラゾール、トリアゾール、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、セレナゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾチアゾール、ベンズオキサゾール、ベンゾセレナゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、ナフトチアゾール、ナフトオキサゾール、アザベンズイミダゾール、プリン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、トリアザインデン、テトラザインデン等が挙げられ、更に好ましくは、5 員の含窒素芳香族へテロ環であり、具体的にはイミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾチアゾール、ベンズオキサゾール、チアジアゾール、オキサジアゾールが好ましく、特に好ましくは、ベンゾトリアゾールである。

[0137]

Q¹⁶で表される含窒素芳香族ヘテロ環は更に置換基を有してもよく、置換基としては後述の置換基Tが適用できる。また、置換基が複数ある場合にはそれぞれが縮環して更に環を形成してもよい。

[0138]

Q^{2e}で表される芳香族環は芳香族炭化水素環でも芳香族ヘテロ環でもよい。また、これらは単環であってもよいし、更に他の環と縮合環を形成してもよい。

芳香族炭化水素環として好ましくは(好ましくは炭素数6~30の単環又は二環の芳香族炭化水素環(例えばベンゼン環、ナフタレン環などが挙げられる。)であり、より好ましくは炭素数6~20の芳香族炭化水素環、更に好ましくは炭素数6~12の芳香族炭化水素環である。)更に好ましくはベンゼン環である。

芳香族へテロ環として好ましくは窒素原子あるいは硫黄原子を含む芳香族へテロ環である。ヘテロ環の具体例としては、例えば、チオフェン、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、ブリン、チアゾリン、チアゾール、チアジアゾール、オキサゾリン、オキサゾール、オキサジアゾール、キノリン、イソキノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、アクリジン、フェナントロリン、フェナジン、テトラゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、ベンゾトリアゾール、テトラザインデンなどが挙げられる。芳香族へテロ環として好ましくは、ピリジン、トリアジン、キノリンである。

$[0\ 1\ 3\ 9\]$

 Q^{2e} であらわされる芳香族環として好ましくは芳香族炭化水素環であり、より好ましくはナフタレン環、ベンゼン環であり、特に好ましくはベンゼン環である。 Q^{2e} は更に置換基を有してもよく、後述の置換基Tが好ましい。

$[0\ 1\ 4\ 0\]$

置換基Tとしては例えばアルキル基(好ましくは農素数1~20、より好ましくは農素 数1~12、特に好ましくは炭素数1~8であり、例えばメチル、エチル、isoープロ ピル、tert-ブチル、n-オクチル、n-デシル、n-ヘキサデシル、シクロプロピ ル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。)、アルケニル基(好ましくは 例えはビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニルなどが挙げられる。)、アルキニ ル 基 (好 ま し く は 炭 素 数 2 ~ 2 0 、 よ り 好 ま し く は 炭 素 数 2 ~ 1 2 、 特 に 好 ま し く は 炭 素 数2~8であり、例えはプロパルギル、3-ペンチニルなどが挙げられる。)、アリール 6~12であり、例えばフェニル、p ーメチルフェニル、ナフチルなどが挙げられる。) 、置換又は未置換のアミノ基(好ましくは農素数 0 ~ 2 0 、より好ましくは農素数 0 ~ 1 0、特に好ましくは農素数0~6であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ 、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシ基(好ましくは 例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシなどが挙げられる。)、アリールオキシ基(好まし あり、例えはフェニルオキシ、2-ナフチルオキシなどが挙げられる。)、アシル基(好 2であり、例えはアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイルなどが挙げられる。)、 アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、 特に好ましくは炭素数2~12であり、例えはメトキシカルボニル、エトキシカルボニル などが挙げられる。)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは農素数7~20、より 好ましくは農素数7~16、特に好ましくは農素数7~10であり、例えばフェニルオキ シカルボニルなどが挙げられる。)、アシルオキシ基(好ましくは農素数2~20、より 好ましくは農素数2~16、特に好ましくは農素数2~10であり、例えばアセトキシ、 ベンゾイルオキシなどが挙げられる。)、アシルアミノ基(好ましくは農素数2~20、 より好ましくは農素数2~16、特に好ましくは農素数2~10であり、例えばアセチル アミノ、ベンゾイルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ま であり、例えばメトキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、アリールオキシカルボ ニルアミノ基 (好ましくは農素数 7~20、より好ましくは農素数 7~16、特に好まし くは農素数7~12であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、スルホニルアミノ基(好ましくは農素数1~20、より好ましくは農素数1~16、 特に好ましくは農素数1~12であり、例えはメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホ ニルアミノなどが挙げられる。)、スルファモイル基(好ましくは農素数0~20、より 好ましくは農素数0~16、特に好ましくは農素数0~12であり、例えばスルファモイ ル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイルなどが挙 げられる。)、カルバモイル基(好ましくは農素数 1 ~ 2 0 、より好ましくは農素数 1 ~ 16、特に好ましくは農素数1~12であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル 、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる。)、アルキルチオ基 (好ましくは農素数 1 ~ 2 0 、より好ましくは農素数 1 ~ 1 6 、特に好ましくは農素数 1 ~12であり、例えはメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。)、アリールチオ基(好ましくは農素数 6 ~ 2 0 、より好ましくは農素数 6 ~ 1 6 、特に好ましくは農素数 6 ~ 12であり、例えはフェニルチオなどが挙げられる。)、スルホニル基(好ましくは農素 数1~20、より好ましくは農素数1~16、特に好ましくは農素数1~12であり、例 えばメシル、トシルなどが挙げられる。)、スルフィニル基(好ましくは炭素数1~20 、より好ましくは農素数1~16、特に好ましくは農素数1~12であり、例えばメタン スルフィニル、ベンゼンスルフィニルなどが挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは農 素数1~20、より好ましくは農素数1~16、特に好ましくは農素数1~12であり、 例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げられる。)、リン酸アミ ド基(好ましくは炭素数 $1 \sim 20$ 、より好ましくは炭素数 $1 \sim 16$ 、特に好ましくは炭素 数1~12であり、例えはジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミドなどが挙げられ る。)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭 素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム 酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(好ましくは炭素数1~30 、より好ましくは1~12であり、ヘテロ原子としては、例えは窒素原子、酸素原子、硫 黄原子、具体的には例えばイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、ピペリジル、モ ルホリノ、ベンゾオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリルなどが挙げられ る。)、シリル基(好ましくは、炭素数3~40、より好ましくは炭素数3~30、特に 好ましくは、炭素数3~24であり、例えば、トリメチルシリル、トリフェニルシリルな どが挙げられる)などが挙げられる。これらの置換基は更に置換されてもよい。また、置 換基が二つ以上ある場合は、同じでも異なってもよい。また、可能な場合には互いに連結 して環を形成してもよい。

[0141]

一般式(101)として好ましくは下記一般式(101-A)で表される化合物である

一般式(101-A)

$$R^{6e}$$
 R^{7e}
 R^{8e}
 R^{4e}
 R^{3e}

[0143]

(式中、 R^{1e} 、 R^{2e} 、 R^{3e} 、 R^{4e} 、 R^{5e} 、 R^{6e} 、 R^{7e} 、および R^{8e} はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。)

[0144]

 R^{1e} 、 R^{2e} 、 R^{3e} 、 R^{4e} 、 R^{5e} 、 R^{6e} 、 R^{7e} 、 R^{8e} 、および R^{9e} はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、置換基としては前述の置換基Tが適用できる。またこれらの置換基は更に別の置換基によって置換されてもよく、置換基同士が縮環して環構造を形成してもよい。

 R^{1e} および R^{3e} として好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、置換または無置換のアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子であり、更に好ましくは水素原子、炭素 $1\sim12$ アルキル基であり、特に好ましくは炭素数 $1\sim12$ のアルキル基(好ましくは炭素数 $4\sim12$)である。

[0145]

 R^{2e} および R^{4e} として好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、置換または無置換のアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子であり、更に好ましくは水素原子、炭素 $1\sim1$ 2アルキル基であり、特に好ましくは水素原子、メチル基であり、最も好ましくは水素原子である。

[0146]

 R^{5e} および R^{8e} として好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、置換または無置換のアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子であり、更に好ましくは水素原子、炭素 $1\sim1$ 2アルキル基であり、特に好ましくは水素原子、メチル基であり、最も好ましくは水素原子である。

$[0 \ 1 \ 4 \ 7]$

R⁶eおよびR⁷eとして好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、置換または無置換のアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子であり、更に好ましくは水素原子、ハロゲン原子であり、特に好ましくは水素原子、塩素原子である。

[0148]

一般式 (101) としてより好ましくは下記一般式 (101-B) で表される化合物である。

[0149]

一般式(101-B)

$$R^{6e}$$
 R^{7e}
 R^{7e}
 R^{3e}

[0150]

(式中、 R^{3e} 、 R^{3e} 、 R^{6e} および R^{7e} は一般式(101-A)におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。)

[0151]

以下に一般式(101)で表される化合物の具体例を挙げるが、本発明は下記具体例に何ら限定されるものではない。

[0152]

【化41】

[0153]

[0154]

以上例にあげたベンゾトリアゾール系化合物の中でも、分子量が320以下のものを含まずに本発明のセルロースアシレートフイルムを作製した場合、保留性の点で有利であることが確認された。

[0155]

また本発明に用いられる波長分散調整剤のひとつであるベンゾフェノン系化合物としては一般式(102)で示されるものが好ましく用いられる。

[0156]

【化43】

一般式(102)

$$O$$
 Q^{2f}
 X^fH

[0157]

(式中、 $Q^{[1]}$ および $Q^{[2]}$ はそれぞれ独立に芳香族環を表す。 $X^{[1]}$ はNR(Rは水素原子または置換基を表す。)、酸素原子または硫黄原子を表す。)

[0158]

 Q^{11} および Q^{21} で表される芳香族環は芳香族炭化水素環でも芳香族へテロ環でもよい。また、これらは単環であってもよいし、更に他の環と縮合環を形成してもよい。

 Q^{11} および Q^{21} で表される芳香族炭化水素環として好ましくは(好ましくは炭素数 6 ~ 3 0 の単環または二環の芳香族炭化水素環(例えばベンゼン環、ナフタレン環などが挙げられる。)であり、より好ましくは炭素数 6 ~ 2 0 の芳香族炭化水素環、更に好ましくは炭素数 6 ~ 1 2 の芳香族炭化水素環である。)更に好ましくはベンゼン環である。

[0159]

QllおよびQllで表される芳香族へテロ環として好ましくは酸素原子、窒素原子あるいは硫黄原子のどれかひとつを少なくとも1つ含む芳香族へテロ環である。ヘテロ環の具体例としては、例えば、フラン、ピロール、チオフェン、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、ブリン、チアゾリン、チアゾール、チアジアゾール、オキサゾリン、オキサゾール、オキサジアゾール、キノリン、イソキノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、アクリジン、フェナントロリン、フェナジン、テトラゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、ベンゾトリアゾール、テトラザインデンなどが挙げられる。芳香族へテロ環として好ましくは、ピリジン、トリアジン、キノリンである。

$[0\ 1\ 6\ 0\]$

 Q^{11} および Q^{21} であらわされる芳香族環として好ましくは芳香族炭化水素環であり、より好ましくは炭素数 $6 \sim 10$ の芳香族炭化水素環であり、更に好ましくは置換または無置換のベンゼン環である。

Q¹fおよびQ²fは更に置換基を有してもよく、後述の置換基Tが好ましいが、置換基にカルボン酸やスルホン酸、4級アンモニウム塩を含むことはない。また、可能な場合には置換基同士が連結して環構造を形成してもよい。

[0161]

 X^{I} はNR(Rは水素原子または置換基を表す。置換基としては後述の置換基Tが適用できる。)、酸素原子または硫黄原子を表し、 X^{I} として好ましくは、NR(Rとして好ましくはアシル基、スルホニル基であり、これらの置換基は更に置換してもよい。)、またはOであり、特に好ましくはOである。

[0162]

置換基Tとしては例えばアルキル基(好ましくは農素数 $1 \sim 20$ 、より好ましくは農素数 $1 \sim 12$ 、特に好ましくは農素数 $1 \sim 8$ であり、例えばメチル、エチル、isoープロピル、tertーブチル、n-オクチル、n-デシル、n-ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。)、アルケニル基(好ましくは農素数 $2 \sim 20$ 、より好ましくは農素数 $2 \sim 12$ 、特に好ましくは農素数 $2 \sim 8$ であり、例えばビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニルなどが挙げられる。)、アルキニル基(好ましくは農素数 $2 \sim 20$ 、より好ましくは農素数 $2 \sim 12$ 、特に好ましくは農素

```
数2~8であり、例えはプロバルギル、3-ペンチニルなどが挙げられる。)、アリール
基(好ましくは農素数6~30、より好ましくは農素数6~20、特に好ましくは農素数
6~12であり、例えはフェニル、p-メチルフェニル、ナフチルなどが挙げられる。)
、置換又は未置換のアミノ基(好ましくは炭素数0~20、より好ましくは炭素数0~1
0、特に好ましくは炭素数0~6であり、例えはアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ
、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシ基(好ましくは
例えはメトキシ、エトキシ、ブトキシなどが挙げられる。)、アリールオキシ基(好まし
あり、例えばフェニルオキシ、2ーナフチルオキシなどが挙げられる。)、アシル基(好
ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~1
2であり、例えはアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイルなどが挙げられる。)、
アルコキシカルボニル基(好ましくは農素数2~20、より好ましくは農素数2~16、
特に好ましくは炭素数2~12であり、例えはメトキシカルボニル、エトキシカルボニル
などが挙げられる。)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは農素数7~20、より
好ましくは農素数7~16、特に好ましくは農素数7~10であり、例えばフェニルオキ
シカルボニルなどが挙げられる。)、アシルオキシ基(好ましくは農素数2~20、より
好ましくは農素数2~16、特に好ましくは農素数2~10であり、例えばアセトキシ、
ベンゾイルオキシなどが挙げられる。)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2~20、
より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えはアセチル
アミノ、ベンゾイルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ま
であり、例えはメトキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、アリールオキシカルボ
ニルアミノ基(好ましくは農素数7~20、より好ましくは農素数7~16、特に好まし
くは農素数7~12であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノなどが挙げられる。
)、スルホニルアミノ基(好ましくは農素数1~20、より好ましくは農素数1~16、
特に好ましくは炭素数1~12であり、例えはメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホ
ニルアミノなどが挙げられる。)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0~20、より
好ましくは農素数0~16、特に好ましくは農素数0~12であり、例えばスルファモイ
ル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイルなどが挙
げられる。)、カルバモイル基(好ましくは農素数 1~20、より好ましくは農素数 1~
16、特に好ましくは農素数1~12であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル
、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる。)、アルキルチオ基
(好ましくは農素数 1 \sim 20、より好ましくは農素数 1 \sim 16 、特に好ましくは農素数 1
~12であり、例えはメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。)、アリールチオ基(
好ましくは農素数 6 ~ 2 0 、より好ましくは農素数 6 ~ 1 6 、特に好ましくは農素数 6 ~
12であり、例えはフェニルチオなどが挙げられる。)、スルホニル基(好ましくは農素
数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例
えばメシル、トシルなどが挙げられる。)、スルフィニル基(好ましくは炭素数1~20
、より好ましくは農素数1~16、特に好ましくは農素数1~12であり、例えばメタン
スルフィニル、ベンゼンスルフィニルなどが挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭
素数1~20、より好ましくは農素数1~16、特に好ましくは農素数1~12であり、
例えはウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げられる。)、リン酸アミ
ド基(好ましくは農素数 1 \sim 20、より好ましくは農素数 1 \sim 16、特に好ましくは農素
数1~12であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミドなどが挙げられ
る。)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えはフッ素原子、塩素原子、臭
素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム
酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(好ましくは炭素数 1~30
、より好ましくは1~12であり、ヘテロ原子としては、例えは窒素原子、酸素原子、硫
黄原子、具体的には例えはイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、ピペリジル、モ
```

ルホリノ、ベンゾオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリルなどが挙げられる。)、シリル基(好ましくは、炭素数3~40、より好ましくは炭素数3~30、特に好ましくは、炭素数3~24であり、例えば、トリメチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる)などが挙げられる。これらの置換基は更に置換されてもよい。また、置換基が二つ以上ある場合は、同じでも異なってもよい。また、可能な場合には互いに連結して環を形成してもよい。

[0163]

一般式(102)として好ましくは下記一般式(102-A)で表される化合物である

【0164】 【化44】

一般式(102-A)

[0165]

(式中、 R^{1f} 、 R^{2f} 、 R^{3f} 、 R^{4f} 、 R^{5f} 、 R^{6f} 、 R^{7f} 、 R^{8f} および R^{9f} はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。)

[0166]

 R^{11} 、 R^{21} 、 R^{31} 、 R^{41} 、 R^{51} 、 R^{61} 、 R^{71} 、 R^{81} および R^{91} はそれぞれ独立に、水素原子または置換基を表し、置換基としては前述の置換基Tが適用できる。またこれらの置換基は更に別の置換基によって置換されてもよく、置換基同士が縮環して環構造を形成してもよい。

$[0\ 1\ 6\ 7\]$

 R^{1f} 、 R^{3f} 、 R^{4f} 、 R^{5f} 、 R^{6f} 、 R^{8f} および R^{9f} として好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、置換または無置換のアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子であり、更に好ましくは水素原子、炭素 $1\sim 12$ アルキル基であり、特に好ましくは水素原子、メチル基であり、最も好ましくは水素原子である。

[0168]

 R^{21} として好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、置換または無置換のアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、より好ましくは水素原子、炭素数 $1 \sim 20$ のアルキル基、炭素数 $0 \sim 20$ のアミノ基、炭素数 $1 \sim 12$ のアルコキシ基、炭素数 $6 \sim 12$ アリールオキシ基、ヒドロキシ基であり、更に好ましくは炭素数 $1 \sim 20$ のアルコキシ基であり、特に好ましくは炭素数 $1 \sim 12$ のアルコキシ基である。

$[0\ 1\ 6\ 9\]$

 R^{71} として好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、置換または無置換のアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、より好ましくは水素原子、炭素数 $1 \sim 20$ のアルキル基、炭素数 $0 \sim 20$ のアミノ基、炭素数 $1 \sim 12$ のアルコキシ基、炭素数 $1 \sim 20$ のアルキル基(好ましくは炭素数 $1 \sim 12$ 、より好ましくは炭素数 $1 \sim 8$ 、更に好ましくはメチル基)であり、特に好ましくはメチル基、水素原子である。

[0170]

一般式 (102) としてより好ましくは下記一般式 (102-B) で表される化合物である。

[0171]

【化45】

一般式(102-B)

 $[0 \ 1 \ 7 \ 2]$

(式中、R¹⁰¹は水素原子、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアルケニル基、置換または無置換のアルキニル基、置換または無置換のアリール基を表す。)

[0173]

R^{10f}は水素原子、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアルケニル基、置換または無置換のアルキニル基、置換または無置換のアリール基を表し、置換基としては前述の置換基Tが適用できる。

 R^{10} 「として好ましくは置換または無置換のアルキル基であり、より好ましくは炭素数 $5 \sim 20$ の置換または無置換のアルキル基であり、更に好ましくは炭素数 $5 \sim 12$ の置換または無置換のアルキル基($n- \sim$ キシル基、2- x エチル \sim キシル基、n- x クチル基、n- x が挙げられる。)であり、特に好ましくは、炭素数 $6 \sim 12$ の置換または無置換のアルキル基(2- x チルヘキシル基、n- x クチル基、n- x の一ドデシル基、n- x の一ドデシル基、n- x である。

$[0\ 1\ 7\ 4]$

一般式(102)であらわされる化合物は特開平11-12219号公報記載の公知の方法により合成できる。

以下に一般式(102)で表される化合物の具体例を挙げるが、本発明は下記具体例に何ら限定されるものではない。

[0175]

【化46】

UV-101

UV-103

[0176]

UV-104

UV-108

[0177]

UV-111 OH O OH
$$C_4H_9O$$
 OC_4H_9

【化48】

[0178]

また本発明に用いられる波長分散調整剤のひとつであるシアノ基を含む化合物としては 一般式(103)で示されるものが好ましく用いられる。

[0179]

【化49】

一般式(103)

$$X^{1g}$$
 X^{2g} Q^{2g}

[0180]

(式中、 Q^{1g} および Q^{2g} はそれぞれ独立に芳香族環を表す。 X^{1g} および X^{2g} は水素原子または置換基を表し、少なくともどちらか1つはシアノ基、カルボニル基、スルホニル基、芳香族へテロ環を表す。)

[0 1 8 1]

 $Q^{\log 2}$ であらわされる芳香族環は芳香族炭化水素環でも芳香族へテロ環でもよい。また、これらは単環であってもよいし、更に他の環と縮合環を形成してもよい。

$[0 \ 1 \ 8 \ 2]$

 ましくは 炭素数 $6 \sim 20$ の芳香族 炭化水素環、更に 好ましくは 炭素数 $6 \sim 12$ の芳香族 炭化水素環である。) 更に 好ましくは ベンゼン環である。

[0183]

芳香族へテロ環として好ましくは窒素原子あるいは硫黄原子を含む芳香族へテロ環である。へテロ環の具体例としては、例えば、チオフェン、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、プリン、チアゾリン、チアゾール、チアジアゾール、オキサゾリン、オキサゾール、オキサジアゾール、キノリン、イソキノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、アクリジン、フェナントロリン、フェナジン、テトラゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、ベンゾトリアゾール、テトラザインデンなどが挙げられる。芳香族へテロ環として好ましくは、ピリジン、トリアジン、キノリンである。

[0184]

 Q^{1g} および Q^{2g} であらわされる芳香族環として好ましくは芳香族炭化水素環であり、より好ましくはベンゼン環である。

 Q^{1g} および Q^{2g} は更に置換基を有してもよく、後述の置換基Tが好ましい。置換基Tと しては例えはアルキル基(好ましくは農素数1~20、より好ましくは農素数1~12、 特に好ましくは農素数1~8であり、例えはメチル、エチル、isoープロピル、ter t - ブチル、n - オクチル、n - デシル、n - ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペ ンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。)、アルケニル基(好ましくは農素数2~2 0、より好ましくは農素数2~12、特に好ましくは農素数2~8であり、例えばビニル 、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニルなどが挙げられる。)、アルキニル基(好まし り、例えはプロパルギル、3-ペンチニルなどが挙げられる。)、アリール基(好ましく り、例えばフェニル、pーメチルフェニル、ナフチルなどが挙げられる。)、置換又は未 置換のアミノ基(好ましくは炭素数0~20、より好ましくは炭素数0~10、特に好ま しくは炭素数0~6であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルア ミノ、ジベンジルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシ基(好ましくは農素数1~2 0、より好ましくは農素数1~12、特に好ましくは農素数1~8であり、例えばメトキ シ、エトキシ、ブトキシなどが挙げられる。)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6 ~ 2.0 、より好ましくは農素数 $6 \sim 1.6$ 、特に好ましくは農素数 $6 \sim 1.2$ であり、例えば フェニルオキシ、2-ナフチルオキシなどが挙げられる。)、アシル基(好ましくは農素 数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例 えはアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイルなどが挙げられる。)、アルコキシカ ルボニル基(好ましくは炭素数 2 ~ 2 0 、より好ましくは炭素数 2 ~ 1 6 、特に好ましく は農素数2~12であり、例えはメトキシカルボニル、エトキシカルボニルなどが挙げら れる。)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7~20、より好ましくは炭 素数7~16、特に好ましくは炭素数7~10であり、例えはフェニルオキシカルボニル などが挙げられる。)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭 素数2~16、特に好ましくは農素数2~10であり、例えはアセトキシ、ベンゾイルオ キシなどが挙げられる。)、アシルアミノ基(好ましくは農素数2~20、より好ましく は農素数2~16、特に好ましくは農素数2~10であり、例えばアセチルアミノ、ベン ゾイルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは農素数 2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~12であり、例え ばメトキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、アリールオキシカルボニルアミノ基 (好ましくは農素数7~20、より好ましくは農素数7~16、特に好ましくは農素数7 ~12であり、例えはフェニルオキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、スルホニ ルアミノ基(好ましくは炭素数 1 ~ 2 0、より好ましくは炭素数 1 ~ 1 6、特に好ましく は農素数1~12であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノな

どが挙げられる。)、スルファモイル基(好ましくは農素数0~20、より好ましくは農 素数0~16、特に好ましくは農素数0~12であり、例えばスルファモイル、メチルス ルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイルなどが挙げられる。) 、カルバモイル基(好ましくは炭素数 1 ~ 2 0、より好ましくは炭素数 1 ~ 1 6、特に好 ましくは炭素数1~12であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカ ルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる。)、アルキルチオ基(好ましくは 、例えばメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。)、アリールチオ基(好ましくは炭 素数 $6 \sim 2 \ 0$ 、より好ましくは炭素数 $6 \sim 1 \ 6$ 、特に好ましくは炭素数 $6 \sim 1 \ 2$ であり、 例えばフェニルチオなどが挙げられる。)、スルホニル基(好ましくは農素数1~20、 より好ましくは農素数1~16、特に好ましくは農素数1~12であり、例えばメシル、 トシルなどが挙げられる。)、スルフィニル基(好ましくは農素数1~20、より好まし くは農素数1~16、特に好ましくは農素数1~12であり、例えばメタンスルフィニル 、ベンゼンスルフィニルなどが挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素数 1 ~ 2 0 - より好ましくは農素数1~16、特に好ましくは農素数1~12であり、例えばウレイ ド、メチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げられる。)、リン酸アミド基(好まし くは農素数 1~20、より好ましくは農素数 1~16、特に好ましくは農素数 1~12で あり、例えはジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミドなどが挙げられる。)、ヒド ロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ 素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフ ィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(好ましくは炭素数1~30、より好まし くは1~12であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子、具体 的には例えはイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、ピペリジル、モルホリノ、ベ ンゾオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリルなどが挙げられる。)、シリ ル基(好ましくは、炭素数3~40、より好ましくは炭素数3~30、特に好ましくは、 農素数 3 ~ 2 4 であり、例えば、トリメチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられ る)などが挙げられる。これらの置換基は更に置換されてもよい。また、置換基が二つ以 上ある場合は、同じでも異なってもよい。また、可能な場合には互いに連結して環を形成 してもよい。

[0185]

 X^{1g} および X^{2g} は水素原子または置換基を表し、少なくともどちらか1つはシアノ基、カルボニル基、スルホニル基、芳香族へテロ環を表す。 X^{1g} および X^{2g} で表される置換基は前述の置換基Tを適用することができる。また、 X^{1g} および X^{2g} はで表される置換基は更に他の置換基によって置換されてもよく、 X^{1g} および X^{2g} はそれぞれが縮環して環構造を形成してもよい。

[0186]

 X^{\log} まな X^{\log} として好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、ニトロ基、カルボニル基、スルホニル基、芳香族へテロ環であり、より好ましくは、シアノ基、カルボニル基、スルホニル基、芳香族へテロ環であり、更に好ましくはシアノ基、カルボニル基であり、特に好ましくはシアノ基、アルコキシカルボニル基(-C (=O) OR (R は:炭素数 $1 \sim 2$ 0 アルキル基、炭素数 $6 \sim 1$ 2 のアリール基およびこれらを組み合せたもの)である。

[0187]

一般式(103)として好ましくは下記一般式(103-A)で表される化合物である

[0188]

一般式(103-A)

[0189]

(式中、 R^{1g} 、 R^{2g} 、 R^{3g} 、 R^{4g} 、 R^{5g} 、 R^{6g} 、 R^{7g} 、 R^{8g} 、 R^{9g} および R^{10g} はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。 X^{1g} および X^{2g} は一般式(20)におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。)

[0190]

 R^{1g} 、 R^{2g} 、 R^{3g} 、 R^{4g} 、 R^{5g} 、 R^{6g} 、 R^{7g} 、 R^{8g} 、 R^{9g} および R^{10g} はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、置換基としては前述の置換基Tが適用できる。またこれらの置換基は更に別の置換基によって置換されてもよく、置換基同士が縮環して環構造を形成してもよい。

[0191]

 R^{1g} 、 R^{2g} 、 R^{4g} 、 R^{5g} 、 R^{6g} 、 R^{7g} 、 R^{9g} 、および R^{10g} として好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、置換または無置換のアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子であり、更に好ましくは水素原子、炭素 $1\sim1$ 2アルキル基であり、特に好ましくは水素原子、メチル基であり、最も好ましくは水素原子である。

$[0 \ 1 \ 9 \ 2]$

 R^{3g} および R^{8g} として好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、置換または無置換のアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、より好ましくは水素原子、炭素数 $1 \sim 20$ のアルオール基、炭素数 $0 \sim 20$ のアミノ基、炭素数 $1 \sim 12$ のアルコキシ基、ヒドロキシ基であり、更に好ましくは水素原子、炭素数 $1 \sim 12$ のアルコキシ基であり、特に好ましくは水素原子である。

[0193]

ー般式(103)としてより好ましくは下記一般式(103-B)で表される化合物である。

[0194]

【化51】

一般式(103-B)

[0195]

(式中、 R^{3g} および R^{8g} は一般式(103-A)におけるそれらと同義であり、また、好ましい範囲も同様である。 X^{3g} は水素原子、または置換基を表す。)

[0196]

 $[0 \ 1 \ 9 \ 7]$

一般式(103)として更に好ましくは一般式(103-C)で表される化合物である

[0198]

【化52】

一般式(103-C)

[0199]

(式中、 R^{3g} および R^{8g} は一般式(103-A)におけるそれらと同義であり、また、好ましい範囲も同様である。 R^{21g} は炭素数 $1\sim 20$ のアルキル基を表す。)

[0200]

[0201]

R 21g として好ましくは、R 3g およびR 8g が水素以外の場合には、一般式(103-C)で表される化合物の分子量が300以上になり、かつ炭素数 20以下の炭素数のアルキル基が好ましい。

[0202]

本発明一般式(103)で表される化合物はJounal of American Chemical Society 63巻 3452頁(1941)記載の方法によって合成できる。

[0203]

以下に一般式(103)で表される化合物の具体例を挙げるが、本発明は下記具体例に何ら限定されるものではない。

[0204]

UV-201

UV-206

UV-202

UV-207

UV-203

UV-208

UV-204

UV-209

UV-205

UV-210

UV-211

UV-216

UV-212

UV-217

UV-213

UV-218

UV-214

UV-215

UV-220

[0206]

[マット 剤 微 粒 子]

透明フイルムには、マット剤として微粒子を加えることが好ましい。本発明に使用される微粒子としては、二酸化珪素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、 農酸カルシウム、 農酸カルシウム、 タルク、クレイ、焼成カオリン、焼成珪酸カルシウム、 水和ケイ酸カルシウム、 ケイ酸アルミニウム、 ケイ酸マグネシウム及びリン酸カルシウムを挙げることができる。 微粒子はケイ素を含むものが濁度が低くなる点で好ましく、特に二酸化珪素が好ましい。 二酸化珪素の微粒子は、 1次平均粒子径が 20 nm以下であり、 かつ見かけ比重が 70 g / リットル以上であるものが好ましい。 1次粒子の平均径が 5~16 nmと小さいものがフイルムの~イズを下げることができより好ましい。 見かけ比重は 90~200 g / リットル以上が好ましく、 100~200 g / リットル以上がさらに好ましい。 見かけ比重が大きい程、 高濃度の分散液を作ることが可能になり、 ~イズ、 凝集物が良化するため好ましい。

[0208]

これらの微粒子は、通常平均粒子径が $0.1\sim3.0\mu$ mの2次粒子を形成し、これらの微粒子はフィルム中では、1次粒子の凝集体として存在し、フィルム表面に $0.1\sim3.0\mu$ mの凹凸を形成させる。2次平均粒子径は 0.2μ m以上 1.5μ m以下が好ましく、 0.4μ m以上 1.2μ m以下がさらに好ましく、 0.6μ m以上 1.1μ m以下が最も好ましい。1次、2次粒子径はフィルム中の粒子を走査型電子顕微鏡で観察し、粒子に外接する円の直径をもって粒径とした。また、場所を変えて粒子200個を観察し、その平均値をもって平均粒子径とした。

[0209]

二酸化珪素の微粒子は、例えば、アエロジルR972、R972V、R974、R812、200、200V、300、R202、OX50、TT6000(以上日本アエロジル(株)製)などの市販品を使用することができる。酸化ジルコニウムの微粒子は、例えば、アエロジルR976及びR811(以上日本アエロジル(株)製)の商品名で市販されており、使用することができる。

[0210]

これらの中でアエロジル200V、アエロジルR972Vが1次平均粒子径が20nm以下であり、かつ見かけ比重が70g/リットル以上である二酸化珪素の微粒子であり、光学フイルムの濁度を低く保ちながら、摩擦係数をさげる効果が大きいため特に好ましい

[0211]

本発明において 2 次平均粒子径の小さな粒子を有する透明フィルムを得るために、 微粒子の分散液を調製する際にいくつかの手法が考えられる。 例えば、溶剤と微粒子を撹拌混合した微粒子分散液をあらかじめ作成し、この微粒子分散液を別途用意した少量のボリマー溶液に加えて撹拌溶解し、さらにメインのボリマードーブ液と混合する方法がある。この方法は二酸化珪素微粒子の分散性がよく、二酸化珪素微粒子が更に再凝集しにくい点で好ましい調製方法である。 ほかにも、溶剤に少量のセルロースエステルを加え、撹拌溶解した後、これに微粒子を加えて分散機で分散を行いこれを微粒子添加液とし、この微粒子添加液をインラインミキサーでドーブ液と十分混合する方法もある。 本発明はこれらの方法に限定されないが、二酸化珪素微粒子を溶剤などと混合して分散するときの二酸化珪素の濃度は $5 \sim 30$ 質量%が好ましく、 $10 \sim 25$ 質量%が更に好ましく、 $15 \sim 20$ 質素物が良化するため好ましい。 最終的なポリマーのドープ溶液中でのマット剤の添加量は 10 が良化するため好ましい。 最終的なポリマーのドープ溶液中でのマット剤の添加量に 10 が良化するため好ましい。 最終的なポリマーのドープ溶液中でのマット剤の添加量に 10 の 10

[0212]

本発明の透明フイルムを溶液製膜で作製する場合、ドープ流延、乾燥の過程で 使用される溶剤は低級アルコール類としては、好ましくはメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等が挙げられる。低級アルコール以外の溶媒としては特に限定されないが、セルロースエステルの製膜時に用いられる溶剤を用いることが好ましい。

[0213]

[可塑剤、劣化防止剤、剥離剤]

上記の光学的に異方性を低下する化合物、波長分散調整剤の他に、本発明の透明フィルムには、各調製工程において用途に応じた種々の添加剤(例えば、可塑剤、紫外線防止剤、劣化防止剤、剥離剤、赤外吸収剤、など)を加えることができ、それらは固体でもよく油状物でもよい。すなわち、その融点や沸点において特に限定されるものではない。例えは20℃以下と20℃以上の紫外線吸収材料の混合や、同様に可塑剤の混合などであり、例えば特開2001-151901号などに記載されている。さらにまた、赤外吸収染料としては例えば特開2001-194522号に記載されている。またその添加する時期はドープ作製工程において何れで添加しても良いが、ドープ調製工程の最後の調製工程に

添加剤を添加し調製する工程を加えて行ってもよい。更にまた、各素材の添加量は機能が発現する限りにおいて特に限定されない。また、透明フイルムが多層から形成される場合、各層の添加物の種類や添加量が異なってもよい。例えば特開 2001-151902号などに記載されているが、これらは従来から知られている技術である。これらの詳細は、発明協会公開技報(公技番号 2001-1745、2001年 3月15日発行、発明協会)にて 16 頁 ~ 22 頁に詳細に記載されている素材が好ましく用いられる。

[0214]

[化合物添加の比率]

本発明の透明フイルムにおいては、分子量が3000以下の化合物の総量は、ポリマー重量に対して5~45%であることがのぞましい。より好ましくは10~40%であり、さらにのぞましくは15~30%である。これらの化合物としては上述したように、光学異方性を低下する化合物、波長分散調整剤、紫外線防止剤、可塑剤、劣化防止剤、微粒子、剥離剤、赤外吸収剤などであり、分子量としては3000以下がのぞましく、2000以下がよりのぞましく、1000以下がさらにのぞましい。これら化合物の総量が5%以下であると、ポリマー単体の性質が出やすくなり、例えば、温度や湿度の変化に対して光学性能や物理的強度が変動しやすくなるなどの問題がある。またこれら化合物の総量が45%以上であると、透明フイルム中に化合物が相溶する限界を超え、フイルム表面に析出してフイルムが白濁する(フイルムからの泣き出し)などの問題が生じやすくなる。

[0215]

[ポリマー溶液の有機溶媒]

本発明では、熱溶融製膜、溶液製膜(ソルベントキャスト法)いずれの方法を用いても良い。製膜された透明フイルムの面状をより良い透明フイルムを製造するには溶液製膜(ソルベントキャスト法)による製造が好ましく、ポリマーを有機溶媒に溶解した溶液(ドープ)を用いてフイルムは製造される。本発明の主溶媒として好ましく用いられる有機溶媒は、炭素原子数が3~12のエステル、ケトン、エーテル、および炭素原子数が1~7のハロゲン化炭化水素から選ばれる溶媒が好ましい。エステル、ケトンおよび、エーテルは、環状構造を有していてもよい。エステル、ケトンおよびエーテルの官能基(すなわち、一〇一、一〇〇一および一〇〇〇一)のいずれかを二つ以上有する化合物も、主溶媒として用いることができ、たとえばアルコール性水酸基のような他の官能基を有していてもよい。二種類以上の官能基を有する主溶媒の場合、その炭素原子数はいずれかの官能基を有する化合物の規定範囲内であればよい。

[0216]

以上本発明の透明フイルムに対しては塩素系のハロゲン化炭化水素を主溶媒としても良いし、発明協会公開技報2001-1745(12頁~16頁)に記載されているように、非塩素系溶媒を主溶媒としても良く、本発明の透明フイルムに対しては特に限定されるものではない。

[0217]

その他、ポリマー溶液及びフィルムについての溶媒は、その溶解方法も含め以下の特許に開示されており、好ましい態様である。それらは、例えば、特開2000-95876、特開平12-95877、特開平10-324774、特開平8-152514、特開平10-330538、特開平9-95557、特開平10-235664、特開平12-63534、特開平11-21379、特開平10-182853、特開平10-278056、特開平10-279702、特開平10-323853、特開平10-237186、特開平11-60807、特開平11-152342、特開平11-292988、特開平11-60752、特開平11-60752などに記載されている。これらの特許によるとポリマーに好ましい溶媒だけでなく、その溶液物性や共存させる共存物質についても記載があり、本発明においても好ましい態様である。

$[0\ 2\ 1\ 8]$

[溶液製膜による透明フイルムの製造工程]

以下に、溶液製膜による本発明の透明フィルムの製造工程の詳細を説明する。

[溶解工程]

ポリマー溶液(ドープ)の調製は、その溶解方法は特に限定されず、室温でもよくさらには冷却溶解法あるいは高温溶解方法、さらにはこれらの組み合わせで実施される。本発明におけるポリマー溶液の調製、さらには溶解工程に伴う溶液濃縮、ろ過の各工程に関しては、発明協会公開技報(公技番号 2001-1745、2001年3月15日発行、発明協会)にて22頁~25頁に詳細に記載されている製造工程が好ましく用いられる。

[0219]

(ドープ溶液の透明度)

ポリマー溶液のドープ透明度としては85%以上であることがのぞましい。より好ましくは88%以上であり、さらに好ましくは90%以上であることがのぞましい。本発明においてはポリマードープ溶液に各種の添加剤が十分に溶解していることを確認した。具体的なドープ透明度の算出方法としては、ドープ溶液を1 cm角のガラスセルに注入し、分光光度計(UV-3150、島津製作所)で550nmの吸光度を測定した。溶媒のみをあらかじめブランクとして測定しておき、ブランクの吸光度との比からポリマー溶液の透明度を算出した。

[0220]

[流延、乾燥、巻き取り工程]

次に、ポリマー溶液を用いたフィルムの製造方法について述べる。透明フィルムを製造 する方法及び設備は、従来セルローストリアセテートフィルム製造に供する溶液流延製膜 方法及び溶液流延製膜装置が用いられる。溶解機(釜)から調製されたドープ(ポリマー 溶液)を貯蔵釜で一旦貯蔵し、ドープに含まれている泡を脱泡して最終調製をする。ドー プをドープ排出口から、例えば回転数によって高精度に定量送液できる加圧型定量ギヤポ ンプを通して加圧型ダイに送り、ドープを加圧型ダイの口金(スリット)からエンドレス に走行している流延部の金属支持体の上に均一に流延され、金属支持体がほぼ一周した剥 離点で、生乾きのドープ膜(ウェブとも呼ぶ)を金属支持体から剥離する。得られるウェ ブの両端をクリップで挟み、幅保持しながらテンターで搬送して乾燥し、続いて乾燥装置 のロール群で搬送し乾燥を終了して巻き取り機で所定の長さに巻き取る。テンターとロー ル群の乾燥装置との組み合わせはその目的により変わる。本発明の透明フイルムの主な用 途である、電子ディスプレイ用の光学部材である機能性保護膜やハロゲン化銀写真感光材 料に用いる溶液流延製膜方法においては、溶液流延製膜装置の他に、下引層、帯電防止層 、ハレーション防止層、保護層等のフイルムへの表面加工のために、塗布装置が付加され ることが多い。これらについては、発明協会公開技報(公技番号 2001-1745、 2001年3月15日発行、発明協会)にて25頁~30頁に詳細に記載されており、流 延(共流延を含む),金属支持体,乾燥,剥離などに分類され、本発明において好ましく 用いることができる。

また、本発明の透明フイルムの厚さは $10\sim120~\mu$ m が好ましく、 $20\sim100~\mu$ m がより好ましく、 $30\sim90~\mu$ m がさらに好ましい。

[0221]

[透明フイルム物性評価]

[フイルムのガラス転移温度丁g]

透明フイルムのガラス転移温度Tgは、80~165℃である。耐熱性の観点から、Tgが100~160℃であることがより好ましく、110~150℃であることが特に好ましい。ガラス転移温度Tgの測定は、本発明の透明フイルム試料10mgを、常温から200度まで昇降温速度5℃/分で示差走査熱量計(DSC2910、T.A.インスツルメント)で熱量測定を行い、ガラス転移温度Tgを算出した。

[0222]

[フイルムのヘイズ]

透明フイルムのヘイズは $0.01\sim2.0\%$ であることがのぞましい。よりのぞましくは $0.05\sim1.5\%$ であり、 $0.1\sim1.0\%$ であることがさらにのぞましい。光学フィルムとしてフイルムの透明性は重要である。ヘイズの測定は、本発明の透明フイルム試

料 $40 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}$ を、 25 C , 60 % R H で へ イズメーター(H G M -2 D P 、 スガ 試験機)で J I S K -6714 に従って測定した。

[0223]

[フイルムのRe、Rthの湿度依存性]

本発明の透明フイルムの面内のレターデーションReおよび膜厚方向のレターデーションRthはともに湿度による変化が小さいことが好ましい。具体的には、25C10%RHにおけるRth値と25C80%RHにおけるRth値の差 Δ Rth(=Rth10%RH-Rth80%RH)が0~50nmであることが好ましい。より好ましくは0~40nmであり、さらに好ましくは0~35nmである。

[0224]

[フイルムの平衡含水率]

本発明の透明フイルムの平衡含水率は、偏光板の保護膜として用いる際、ポリビニルアルコールなどの水溶性ポリマーとの接着性を損なわないために、膜厚のいかんに関わらず、25 % 80 % R Hにおける平衡含水率が、 $0 \sim 4 \%$ であることが好ましい。 $0.1 \sim 3.5 \%$ であることがより好ましく、 $1 \sim 3 \%$ であることが特に好ましい。4 % 以上の平衡含水率であると、光学補償フイルムの支持体として用いる際にレターデーションの湿度変化による依存性が大きくなりすぎてしまい好ましくない。

含水率の測定法は、本発明の透明フイルム試料7mm×35mmを水分測定器、試料乾燥装置(CA-03、VA-05、共に三菱化学(株))にてカールフィッシャー法で測定した。水分量(g)を試料重量(g)で除して算出した。

[0225]

[フイルムの透湿度]

本発明の光学補償シートに用いる透明フイルムの透湿度は、JIS規格JISZ0208をもとに、温度60℃、湿度95%RHの条件において測定し、膜厚80μmに換算して400~2000g $/m^2$ ・24hであることがのぞましい。500~1800g $/m^2$ ・24hであることがより好ましく、600~1600g $/m^2$ ・24hであることが特に好ましい。2000g $/m^2$ ・24hを越えると、フイルムのRe値、Rth値の湿度依存性の絶対値が0.5nm/%RHを超える傾向が強くなってしまう。また、本発明の透明フイルムに光学異方性層を積層して光学補償フイルムとした場合も、Re値、Rth値の湿度依存性の絶対値が0.5nm/%RHを超える傾向が強くなってしまい好ましくない。この光学補償シートや偏光板が液晶表示装置に組み込まれた場合、色味の変化や視野角の低下を引き起こす。また、透明フイルムの透湿度が400g $/m^2$ ・24h未満では、偏光膜の両面などに貼り付けて偏光板を作製する場合に、透明フイルムにより接着剤の乾燥が妨げられ、接着不良を生じる。

透明フィルムの膜厚が厚ければ透湿度は小さくなり、膜厚が薄ければ透湿度は大きくなる。そこでどのような膜厚のサンプルでも基準を 80μ mに設け換算する必要がある。膜厚の換算は、(80μ m換算の透湿度=実測の透湿度×実測の膜厚 μ m/ 80μ m)として求めた。

透湿度の測定法は、「高分子の物性 II」(高分子実験講座 4 共立出版)の 2 8 5 頁~ 2 9 4 頁:蒸気透過量の測定(質量法、温度計法、蒸気圧法、吸着量法)に記載の方法を適用することができ、透明フイルム試料 $70\,\mathrm{mm}\,\phi$ を $25\,\mathrm{C}$ 、 $90\,\mathrm{K}\,\mathrm{H}\,\mathrm{D}$ び $60\,\mathrm{C}$ 、 $95\,\mathrm{K}\,\mathrm{H}\,\mathrm{C}$ でそれぞれ $24\,\mathrm{F}\,\mathrm{B}\,\mathrm{B}\,\mathrm{B}\,\mathrm{B}\,\mathrm{E}\,\mathrm{E}\,\mathrm{C}$ ($15\,\mathrm{K}\,\mathrm{K}\,\mathrm{C}\,\mathrm{C}$))に $15\,\mathrm{K}\,\mathrm{C}\,\mathrm{C}\,\mathrm{C}$ 2 0 8 に 従って、単位 面積 あたりの 水分量を 算出($15\,\mathrm{C}\,\mathrm{C}\,\mathrm{C}\,\mathrm{C}\,\mathrm{C}$) し、透湿度 = 調湿後重量 $15\,\mathrm{B}\,\mathrm{B}\,\mathrm{E}\,\mathrm{E}\,\mathrm{C}\,\mathrm{C}\,\mathrm{C}\,\mathrm{C}\,\mathrm{C}$ 。

[0226]

[フイルムの寸度変化]

本発明の透明フイルムの寸度安定性は、60 \mathbb{C} 、90 \mathbb{K} \mathbb{K}

よりのぞましくは0.3%以下であり、さらにのぞましくは0.15%以下である。

具体的な測定方法としては、本発明の透明フイルム試料 $30 \, \text{mm} \times 120 \, \text{mm}$ を $2 \, \text{枚}$ 用 意し、 $25 \, \text{C}$ 、 $60 \, \text{%} \, \text{R}$ Hで $24 \, \text{時間調湿し、自動ピンゲージ(新東科学(株))にて、両端に <math>6 \, \text{mm} \, \phi$ の穴を $100 \, \text{mm}$ の間隔で開け、バンチ間隔の原寸(L0)とした。 $1 \, \text{枚}$ の試料を $60 \, \text{C}$ 、 $90 \, \text{%} \, \text{R}$ Hに $70 \, \text{K}$ Hに $70 \, \text{K}$ Hに $70 \, \text{K}$ Hに $70 \, \text{K}$ を 間処理した後のバンチ間隔の寸法($10 \, \text{K}$ を 測定、もう $1 \, \text{K}$ を $10 \, \text{K}$ の $10 \, \text{K}$ 不 $10 \, \text{K}$ を $10 \, \text{K}$ の $10 \, \text{K}$ の $10 \, \text{K}$ を $10 \, \text{K}$ を $10 \, \text{K}$ を $10 \, \text{K}$ の $10 \, \text{K}$ に $10 \, \text{K}$ を $10 \, \text{K}$ の $10 \, \text{K}$ に $10 \, \text{K}$ に $10 \, \text{K}$ の $10 \, \text{K}$ に $10 \, \text{K}$ に $10 \, \text{K}$ の $10 \, \text{K}$ に $10 \, \text{K}$ に 10

[0227]

[フイルムの弾性率]

(弾性率)

本発明の透明フィルムの弾性率は、 $200\sim500$ kg f/mm 2 であることが好ましい、より好ましくは $240\sim470$ kg f/mm 2 であり、さらに好ましくは $270\sim440$ kg f/mm 2 である。具体的な測定方法としては、東洋ボールドウィン製万能引っ張り試験機STM T50BPを用い、23℃・70%雰囲気中、引っ張り速度 10%/分で 0.5% 伸びにおける応力を測定し、弾性率を求めた。

[0228]

[フイルムの光弾性係数]

(光弹性係数)

本発明の透明フイルムの光弾性係数は、 $5.0 \times 1.0^{-13} \, \mathrm{cm}^2/\mathrm{dyn}$ e以下であることが好ましい。 $3.0 \times 1.0^{-13} \, \mathrm{cm}^2/\mathrm{dyn}$ e以下であることがより好ましく、 $2.0 \times 1.0^{-13} \, \mathrm{cm}^2/\mathrm{dyn}$ e以下であることがさらに好ましい。具体的な測定方法としては、本発明の透明フイルム試料 $1.2 \, \mathrm{mm} \times 1.2.0 \, \mathrm{mm}$ の長軸方向に対して引っ張り応力をかけ、その際のレターデーションをエリプソメーター(M.1.5.0、日本分光(株))で測定し、応力に対するレターデーションの変化量から光弾性係数を算出した。

[0229]

[透明フイルムの評価方法]

本発明の透明フィルムの評価に当たって、以下の方法で測定して実施した。

[0230]

(レターデーション Re)

試料 $7.0 \text{ mm} \times 1.0.0 \text{ mm}$ を、2.5 %、6.0 % R H で 2 時間調湿し、自動複屈折計(K O B R A 2.1 D H 、王子計測(株)にて 5.8.9 n m における垂直方向から測定したレターデーション値の外挿値より算出した。

 $Re = (nx - ny) \times d$

なお、波長は589nm以外の波長を用いた場合がある。

[0231]

(レターデーションRth)

試料30mm×40mmを、25 \mathbb{C} , 60 % \mathbb{R} \mathbb{H} \mathbb{C} \mathbb{C} 時間調湿し、エリプソメーター(M150 、日本分光(株))で、632.8nmにおける垂直方向から測定した値とフイルム面を傾けながら同様に測定したレターデーション値の外挿値より次式に従い算出した

 $R t h = \{ (n x + n y) / 2 - n z \} \times d$

[0232]

(分子配向軸)

試料70mm×100mmを、25℃、65%RHで2時間調湿し、自動複屈折計(KOBRA21DH、王子計測(株))にて、垂直入射における入射角を変化させた時の位相差より分子配向軸を算出した。

(軸ズレ)

また、自動複屈折計(KOBRA-21ADH、王子計測機器(株))で軸ズレ角度を

測定した。幅方向に全幅にわたって等間隔で20点測定し、絶対値の平均値を求めた。また、遅相軸角度(軸ズレ)のレンジとは、幅方向全域にわたって等間隔に20点測定し、軸ズレの絶対値の大きいほうから4点の平均と小さいほうから4点の平均の差をとったものである。

[0233]

(透過率)

試料20mm×70mmを、25℃,60%RHで透明度測定器(AKA光電管比色計、KOTAKI製作所)で可視光(615nm)の透過率を測定した。

(分光特性)

試料13mm×40mmを、25°C, 60% R H で分光光度計(U-3210、(株)日立製作所)にて、波長300~450nmにおける透過率を測定した。傾斜幅は72%の波長一5%の波長で求めた。限界波長は、(傾斜幅/2)+5%の波長で表した。吸収端は、透過率0.4%の波長で表す。これより380nmおよび350nmの透過率を評価した。

[0234]

[フイルム表面の性状]

[0235]

[フイルムの保留性]

本発明の透明フイルムにおいては、フイルムに添加した各種化合物の保留性が要求される。具体的には、透明フイルムを80 \mathbb{C} / 90 % R H の条件下に<math>48 時間静置した場合のフイルムの質量変化が、 $0\sim5$ % であることが好ましい。より好ましくは $0\sim3$ % であり、さらに好ましくは $0\sim2$ % である。

〈保留性の評価方法〉

試料を $10cm \times 10cm$ のサイズに断裁し、23 \mathbb{C} 、55 % R H の雰囲気下で 24 時間放置後の質量を測定して、 80 ± 5 \mathbb{C} 、 90 ± 10 % R H の条件下で 48 時間放置した。処理後の試料の表面を軽く拭き、23 \mathbb{C} 、55 % R H で 1 日 放置後の質量を測定して、以下の方法で保留性を計算した。

保留性(質量%)={(放置前の質量-放置後の質量)/放置前の質量}×100 【0236】

[フイルムの力学特性]

(カール)

本発明の透明フイルムの幅方向のカール値は、一10/m~+10/mであることが好ましい。透明フイルムには後述する表面処理、光学異方性層を塗設する際のラビング処理の実施や配向膜、光学異方性層の塗設や貼合などを長尺で行う際に、透明フイルムの幅方向のカール値が前述の範囲外では、フイルムのハンドリングに支障をきたし、フイルムの切断が起きることがある。また、フイルムのエッジや中央部などで、フイルムが搬送ロールと強く接触するために発塵しやすくなり、フイルム上への異物付着が多くなり、光学補償フイルムの点欠陥や塗布スジの頻度が許容値を超えることがある。又、カールを上述の範囲とすることで光学異方性層を設置するときに発生しやすい色斑故障を低減できるほか、偏光膜貼り合せ時に気泡が入ることを防ぐことができ、好ましい。

カール値は、アメリカ国家規格協会の規定する測定方法(ANSI/ASCPH1.29-1985)に従い測定することができる。

[0237]

(引裂き強度)

JISK7128-2:1998の引裂き試験方法に基ずく引裂き強度(エルメンドル

フ引裂き法)が、透明フイルムの膜厚が $20\sim80\mu$ mの範囲において、2g以上が好ましい。より好ましくは、 $5\sim25g$ であり、更には $6\sim25g$ である。又、 60μ m換算で8g以上が好ましく、より好ましくは $8\sim15g$ である。具体的には、試料片50mm×64mmを、25 $\mathbb C$ 、65 $\mathbb R$ $\mathbb R$ $\mathbb R$ $\mathbb R$ 件下に 2 時間調湿した後に軽荷重引裂き強度試験機を用いて測定できる。

[0238]

[フイルムの残留溶剤量]

本発明の透明フイルムに対する残留溶剤量が、 $0.01\sim1.5$ 質量%の範囲となる条件で乾燥することが好ましい。より好ましくは $0.01\sim1.0$ 質量%である。本発明に用いる透明支持体の残留溶剤量は1.5%以下とすることでカールを抑制できる。1.0%以下であることがより好ましい。これは、前述のソルベントキャスト方法による成膜時の残留溶剤量が少なくすることで自由堆積が小さくなることが主要な効果要因になるためと思われる。

[0239]

[フイルムの吸湿膨張係数]

本発明の透明フイルムの吸湿膨張係数は 3.0×1.0^{-5} /% RH以下とすることが好ましい。吸湿膨張係数は、 1.5×1.0^{-5} /% RH以下とすることが好ましく、 1.0×1.0^{-5} /% RH以下であることがさらに好ましい。また、吸湿膨張係数は小さい方が好ましいが、通常は、 1.0×1.0^{-5} /% RH以上の値である。吸湿膨張係数は、一定温度下において相対湿度を変化させた時の試料の長さの変化量を示す。この吸湿膨張係数を調節することで、透明フイルムを光学補償フイルム支持体として用いた際、光学補償フイルムの光学補償機能を維持したまま、額縁状の透過率上昇すなわち歪みによる光漏れを防止することができる。

[0240]

[表面処理]

本発明の透明フイルムは、場合により表面処理を行うことによって、透明フイルムと各機能層(例えば、下塗層およびバック層)との接着の向上を達成することができる。例えばグロー放電処理、紫外線照射処理、コロナ処理、火炎処理、酸またはアルカリ処理を用いることができる。ここでいうグロー放電処理とは、 $10^{-3}\sim20\,\mathrm{Torr}$ の低圧ガス下でおこる低温プラズマでもよく、更にまた大気圧下でのプラズマ処理も好ましい。プラズマ励起性気体とは上記のような条件においてプラズマ励起される気体をいい、アルゴン、ヘリウム、ネオン、クリプトン、キセノン、窒素、二酸化炭素、テトラフルオロメタンの様なフロン類及びそれらの混合物などがあげられる。これらについては、詳細が発明協会公開技報(公技番号 2001-1745、2001年3月15日発行、発明協会)にて30頁~32頁に詳細に記載されており、本発明において好ましく用いることができる。

[0241]

[機能層]

本発明の透明フイルムは、その用途として光学用途と写真感光材料に適用される。特に光学用途が液晶表示装置であることが好ましく、液晶表示装置が、二枚の電極基板の間に液晶を担持してなる液晶セル、その両側に配置された二枚の偏光素子、および該液晶セルと該偏光素子との間に少なくとも一枚の光学補償シートを配置した構成であることがさらに好ましい。これらの液晶表示装置としては、TN、IPS、FLC、AFLC、OCB、STN、ECB、VAおよびHANが好ましい。

その際に前述の光学用途に透明フィルムを用いるに際し、各種の機能層を付与することが実施される。それらは、例えば、帯電防止層、硬化樹脂層(透明ハードコート層)、反射防止層、易接着層、防眩層、光学補償層、配向層、液晶層などである。透明フィルムを用いることができるこれらの機能層及びその材料としては、界面活性剤、滑り剤、マット剤、帯電防止層、ハードコート層などが挙げられ、発明協会公開技報(公技番号 2001-1745、2001年3月15日発行、発明協会)にて32頁~45頁に詳細に記載されており、本発明において好ましく用いることができる。

[0242]

[用途(偏光板)]

本発明の透明フイルムの用途について説明する。

本発明の透明フイルムは特に偏光板保護フイルム用として有用である。偏光板保護フイルムとして用いる場合、偏光板の作製方法は特に限定されず、一般的な方法で作製することができる。得られた透明フイルムをアルカリ処理し、ポリビニルアルコールフイルムを沃素溶液中に浸漬延伸して作製した偏光子の両面に完全ケン化ポリビニルアルコール水溶液を用いて貼り合わせる方法がある。アルカリ処理の代わりに特開平6-94915号、特開平6-118232号に記載されているような易接着加工を施してもよい。

保護フイルム処理面と偏光子を貼り合わせるのに使用される接着剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール等のポリビニルアルコール系接着剤や、ブチルアクリレート等のビニル系ラテックス等が挙げられる。

偏光板は偏光子及びその両面を保護する保護フイルムで構成されており、更に該偏光板の一方の面にプロテクトフイルムを、反対面にセバレートフイルムを貼合して構成される。プロテクトフイルム及びセバレートフイルムは偏光板出荷時、製品検査時等において偏光板を保護する目的で用いられる。この場合、プロテクトフイルムは、偏光板の表面を保護する目的で貼合され、偏光板を液晶板へ貼合する面の反対面側に用いられる。又、セバレートフイルムは液晶板へ貼合する接着層をカバーする目的で用いられ、偏光板を液晶板へ貼合する面側に用いられる。

液晶表示装置には通常2枚の偏光板の間に液晶を含む基板が配置されているが、本発明の光学フィルムを適用した偏光板保護フィルムはどの部位に配置しても優れた表示性が得られる。特に液晶表示装置の表示側最表面の偏光板保護フィルムには透明ハードコート層、防眩層、反射防止層等が設けられるため、該偏光板保護フィルムをこの部分に用いることが得に好ましい。

[0243]

[用途(光学補償フィルム)]

本発明の透明フイルムは、様々な用途で用いることができ、液晶表示装置の光学補償フイルムとして用いると特に効果がある。なお、光学補償フイルムとは、一般に液晶表示装置に用いられ、位相差を補償する光学材料のことを指し、位相差板、光学補償シートなどと同義である。光学補償フイルムは複屈折性を有し、液晶表示装置の表示画面の着色を取り除いたり、視野角特性を改善したりする目的で用いられる。

[0244]

したがって本発明の透明フイルムを液晶表示装置の光学補償フイルムとして用いる場合、使用される液晶表示装置の液晶セルの光学性能や駆動方式に制限されず、光学補償フイルムとして要求される、どのような光学異方性層も併用することができる。併用される光学異方性層としては、液晶性化合物を含有する組成物から形成しても良いし、複屈折を持つポリマーフイルムから形成しても良い。

前記液晶性化合物としては、ディスコチック液晶性化合物または棒状液晶性化合物が好ましい。

[0245]

例えば、本発明の透明フイルムを、IPSモードの液晶表示装置に用いる場合は、2つの光学補償フイルムとともに用いるのが好ましい。第一偏光膜、第二光学補償フイルム、第一光学補償フイルム、IPSモードの液晶セル、透明フイルム及び第二偏光膜の順序で配置した態様において、併用する第一及び第二光学補償フイルムの組み合わせの好ましい例は、Reが100nm以下で、且つ厚み方向のレターデーションRthが200nm以下である第二光学補償フイルムと、屈折率異方性が負で光軸が層面に対して実質的に平行であり、Reが50nm~400nmである第一光学補償フイルムとの組み合わせである。なお、本例では、第一光学補償フイルムの遅相軸が、第一偏光膜の透過軸、及び黒表示時の液晶分子の遅相軸方向に平行となる様に配置する。

また、併用する第一及び第二光学補償フィルムの組み合わせの好ましい他の例は、Re

が $1\ 0\ 0\ n\ m$ 以下で、且っR t h が $2\ 0\ 0\ n\ m$ 以下である第二光学補償フイルムと、面内の屈折率 $n\ x$ と $n\ y$ ($n\ x \ge n\ y$)、厚さ方向の屈折率 $n\ z$ 、及びフイルムの厚さ d を用いて $N\ z = (n\ x - n\ z)$ / $(n\ x - n\ y)$ で定義される $N\ z$ が 0 . $2\sim 0$. 8 であり、且っR e が $5\ 0\ n\ m$ \sim $4\ 0\ 0\ n\ m$ の第一光学補償フイルムの組み合わせである。

なお、IPSモードの液晶表示装置については、後述する。

[0246]

(第二光学補償フイルム)

[0247]

(第一光学補償フイルム)

前記第一光学補償フイルムは、前者の例では、屈折率異方性が負で光軸が層面に対して実質的に平行であり、Reが50nm~400nmであり、且つReは $80\sim250$ nmであるのがより好ましく、 $100\sim150$ nmであるのがさらに好ましい。また、後者の例では、Nzが0・2~0・8であり、より好ましくは0・2~0・6であり、さらに好ましくは0・25~0・5であり、且つReは50nm~400nmであり、より好ましくは80~300nmであり、さらに好ましくは $100\sim280$ nmである。第一光学補償フイルムをディスコチック液晶性分子から形成する場合は、第一光学補償フイルムのReの調整は塗布形成するディスコチック液晶層の厚みを制御することによって行なわれる。さらに、ディスコチック液晶性化合物は、フイルム面に対して実質的に垂直($70\sim90$ 度の範囲の平均傾斜角)に円盤面を配向させることが必要である。ディスコチック液晶性化合物は斜め配向させてもよいし、傾斜角が徐々に変化するように(ハイブリッド配向)させても良い。斜め配向又はハイブリッド配向の場合でも、平均傾斜角は $10\sim90$ であることが好ましく、 $100\sim90$ 0であることが好ましく、 $100\sim90$ 0であることが好ましく。

[0248]

また、第一光学補償フイルムを二軸延伸フイルムで形成する場合は、例えば、フイルム を延伸処理する際に、その樹脂フイルムの片面又は両面に収縮性フイルムを接着して積層 体を形成し、その積層体を加熱延伸処理して前記樹脂フイルムの延伸方向と直交する方向 の収縮力を付与することにより行うことができる。延伸処理に用いる樹脂フィルムは、例 えばキャスティング法や、押出法等の適宜な方式で形成したものであってよい。また、正 又は負のいずれの複屈折特性を示す樹脂からなっていてもよく、透明性に優れるフイルム を形成するものが好ましい。正の複屈折特性を示す樹脂としては、例えばポリカーボネー ト、ポリビニルアルコール、酢酸セルロース、ポリエステル、ポリアリレート、ポリイミ ド、ポリオレフィンの如き汎用樹脂があげられる。特に、非晶質で透明性の熱可塑性樹脂 や芳香族系ポリカーボネートが好ましく用いられる。負の複屈折特性を示す樹脂としては 、例えばポリスチレンやスチレン系共重合体、ポリメチルメタクリレートやメチルメタク リレート系共重合体などがあげられる。特に、ポリスチレンや、スチレン・アクリロニト リル共重合体、スチレン・メタクリル酸共重合体、スチレン・メチルメタクリレート共重 合体、スチレン・ブタジエン共重合体、スチレン・無水マレイン酸共重合体の如きスチレ ン系共重合体が好ましく用いられる。フイルムの延伸時における延伸方向と直交する方向 の収縮力の付与は、例えは加熱延伸時に延伸方向と直交ないし交差する方向に収縮する収 縮性フイルムを延伸対象の樹脂フイルムの片面、又は両面に接着してその積層体を加熱延伸処理する方法などにより行うことができる。これにより、収縮性フイルムによる当該直交ないし交差方向の収縮力に基づいて、樹脂フイルムの厚さ方向に延伸応力を発生させ、所望のNz値を満足する光学補償フイルムを得ることができる。これについては特開平5-157911号公報に詳しく記載がある。

[0249]

前記第一及び第二光学補償フイルムは、液晶性分子からなる光学異方性層を有していてもよいし、延伸されたポリマーフイルムであってもよい。好ましくは、少なくとも一方が、ディスチック液晶性分子から形成された光学異方性層を有する態様、又は少なくとも一方が2軸延伸ポリマーフイルムからなる態様である。

[0250]

(ディスコチック液晶性化合物)

本発明に使用可能なディスコチック液晶性化合物の例には、様々な文献(C. Destrade et al., Mol. Crysr. Liq. Cryst., vol. 71, page 111(1981);日本化学会編、季刊化学総説、No. 22、液晶の化学、第5章、第10章第2節(1994);B. Kohne et al., Angew. Chem. Soc. Chem. Comm., page 1794(1985);J. Zhang et al., J. Am. Chem. Soc., vol. 116, page 2655(1994))に記載の化合物が含まれる。

[0251]

ディスコチック液晶性化合物は、重合により固定可能なように、重合性基を有するのが好ましい。例えば、ディスコチック液晶性化合物の円盤状コアに、置換基として重合性基を結合させた構造が考えられるが、但し、円盤状コアに重合性基を直結させると、重合反応において配向状態を保つことが困難になる。そこで、円盤状コアと重合性基との間に連結基を有する構造が好ましい。即ち、重合性基を有するディスコチック液晶性化合物は、下記式で表わされる化合物であることが好ましい。

$D \left(-L-P\right)_{n}$

式中、Dは円盤状コアであり、Lは二価の連結基であり、Pは重合性基であり、nは4~12の整数である。前記式中の円盤状コア(D)、二価の連結基(L)及び重合性基(P)の好ましい具体例は、それぞれ、特開2001-4837号公報に記載の(D1)~(D15)、(L1)~(L25)、(P1)~(P18)であり、同公報に記載の内容を好ましく用いることができる。

[0252]

ディスコチック液晶性分子から形成された光学異方性層は、ディスコチック液晶性化合物、及び所望により重合性開始剤や空気界面水平配向剤(例、特願2003-388308公報に記載)等の添加剤を含む塗布液を、支持体の上に形成された水平配向膜の上に塗布することで形成することができる。ディスコチック液晶層を水平に配向させるための配向膜としては有機酸や塩などの固形分含有量が0.1質量%未満のポリビニルアルコールやポリイミド、ポリアミド、アクリルなどの高分子配向膜を使用できる。配向膜を形成後にラビングは行なっても良いが、行なわなくてもよい。

[0253]

上記光学特性を有する複屈折ポリマーフイルムからなる位相差膜は、高分子フイルムを一軸及び二軸延伸することでも容易に形成できる(例、特開2002-139621号公報、特開2002-146045号公報)。また、延伸することなしに流延するだけでこの光学特性を発現するセルロースアシレート類を好適に用いることができる。かかるセルロースアシレートとして、特開2000-275434号公報、特開2001-166144号公報、特開2002-90541号公報に記載されているものを用いることができる。高分子フイルムの材料は、一般に合成ポリマー(例、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ノルボルネン樹脂、セルロースアセテート)が用いられる。

[0254]

塗布若しくは転写で透明支持体上に形成した位相差膜として、キラル構造単位を含んだ棒状コレステリック液晶性組成物を、その螺旋軸を基板に略垂直に配向させたのち、固定化したものや、複屈折が負のディスコチック液晶性化合物を水平配向(ダイレクターは基板に垂直)させたもの、ポリイミド高分子を基板上に流延固定したものなどを例示することができる。

[0255]

上記の、塗布若しくは転写で透明支持体上に形成した位相差膜を形成するポリマーフイルムとして、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリエーテルケトン、ポリアミドイミドポリエステルイミド、およびポリアリールエーテルケトン、からなる群から選ばれる少なくとも一種のポリマー材料を用い、これを溶媒に溶解した溶液を基材に塗布し、溶媒を乾燥させてフイルム化する方法も好ましく用いることができる。この際、上記ポリマーフイルムと基材とを延伸して光学異方性を発現させて光学異方性層として用いることができ、本発明の透明フイルムは上記基材として好ましく用いることができる。また、上記ポリマーフイルムを別の基材の上で作製しておき、ポリマーフイルムを基材から剥離させたのちに本発明の透明フイルムと貼合し、あわせて光学異方性層として用いることも好ましい。この手法ではポリマーフイルムの厚さを薄くすることができ、 50μ m以下であることが好ましく、 $1\sim20\mu$ mであることがより好ましい。

[0256]

(棒状液晶性化合物)

本発明において、使用可能な棒状液晶性化合物の例には、アゾメチン類、アゾキシ類、シアノビフェニル類、シアノフェニルエステル類、安息香酸エステル類、シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル類、シアノフェニルシクロヘキサン類、シアノ置換フェニルピリミジン類、アルコキシ置換フェニルピリミジン類、フェニルジオキサン類、トラン類及びアルケニルシクロヘキシルベンゾニトリル類が含まれる。以上のような低分子液晶性化合物だけではなく、高分子液晶性化合物も用いることができる。

[0257]

光学異方性層において、棒状液晶性分子は配向状態で固定されているのが好ましく、重合反応により固定されているのが最も好ましい。本発明に使用可能な重合性棒状液晶性化合物の例には、Makromol. Chem., 190巻、2255頁(1989年)、Advanced Materials 5巻、107頁(1993年)、米国特許4683327号、同5622648号、同5770107号、世界特許(WO)95/22586号、同95/24455号、同97/00600号、同98/23580号、同98/52905号、特開平1-272551号、同6-16616号、同7-110469号、同11-80081号、及び特開2001-328973号などに記載の化合物が含まれる。

[0258]

(ポリマーフイルムからなる光学異方性層)

上記した様に、光学異方性層はポリマーフイルムから形成してもよい。ポリマーフイルムは、光学異方性を発現し得るポリマーから形成する。そのようなポリマーの例には、ポリオレフィン(例、ポリエチレン、ポリプロピレン、ノルボルネン系ポリマー)、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリル酸エステル及びセルロースエステル(例、セルローストリアセーテート、セルロースジアセテート)が含まれる。また、これらのポリマーの共重合体あるいはポリマー混合物を用いてもよい。

[0259]

ポリマーフイルムの光学異方性は、延伸により得ることが好ましい。延伸は一軸延伸又は二軸延伸であることが好ましい。具体的には、2つ以上のロールの周速差を利用した縦一軸延伸、又はポリマーフイルムの両サイドを掴んで幅方向に延伸するテンター延伸、これらを組み合わせての二軸延伸が好ましい。なお、二枚以上のポリマーフイルムを用いて

、二枚以上のフィルム全体の光学的性質が前記の条件を満足してもよい。ポリマーフィルムは、複屈折のムラを少なくするためにソルベントキャスト法により製造することが好ましい。ポリマーフィルムの厚さは、 $20\sim500\mu$ mであることが好ましく、 $40\sim100\mu$ mであることが最も好ましい。

[0260]

(一般的な液晶表示装置の構成)

本発明の透明フイルムを光学補償フイルムとして用いる場合は、偏光素子の透過軸と、透明フイルムからなる光学補償フイルムの遅相軸とをどのような角度で配置しても構わない。液晶表示装置は、二枚の電極基板の間に液晶を担持してなる液晶セル、その両側に配置された二枚の偏光素子、および該液晶セルと該偏光素子との間に少なくとも一枚の光学補償フイルムを配置した構成を有している。

液晶セルの液晶層は、通常は、二枚の基板の間にスペーサーを挟み込んで形成した空間に液晶を封入して形成する。透明電極層は、導電性物質を含む透明な膜として基板上に形成する。液晶セルには、さらにガスバリアー層、ハードコート層あるいは(透明電極層の接着に用いる)アンダーコート層(下塗り層)を設けてもよい。これらの層は、通常、基板上に設けられる。液晶セルの基板は、一般に 50μ m~2mmの厚さを有する。

[0261]

(液晶表示装置の種類)

本発明の透明フイルムは、様々な表示モードの液晶セルに用いることができる。TN(Twisted Nematic)、IPS(In-Plane Switching)、FLC(Ferroelectric Liguid Crystal)、AFLC(Anti-ferroelectric Liguid Crystal)、OCB(Optically Compensatory Bend)、STN(Supper Twisted Nematic)、VA(Vertically Aligned)、ECB(Electrically Controlled Birefringence)、およびHAN(Hybrid Aligned Nematic)のような様々な表示モードが提案されている。また、上記表示モードを配向分割した表示モードも提案されている。本発明の透明フイルムは、いずれの表示モードの液晶表示装置においても有効である。また、透過型、反射型、半透過型のいずれの液晶表示装置においても有効である。

[0262]

(TN型液晶表示装置)

本発明の透明フイルムを、TNモードの液晶セルを有するTN型液晶表示装置の光学補償シートの支持体として用いてもよい。TNモードの液晶セルとTN型液晶表示装置については、古くから良く知られている。TN型液晶表示装置に用いる光学補償シートについては、特開平3-9325号、特開平6-148429号、特開平8-50206号、特開平9-26572号の各公報に記載がある。また、モリ(Mori)他の論文(Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 36(1997)p. 143 や、Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 36(1997)p. 1068)に記載がある。

[0263]

(STN型液晶表示装置)

本発明の透明フイルムを、STNモードの液晶セルを有するSTN型液晶表示装置の光学補償シートの支持体として用いてもよい。一般的にSTN型液晶表示装置では、液晶セル中の棒状液晶性分子が $90\sim360$ 度の範囲にねじられており、棒状液晶性分子の屈折率異方性(Δ n)とセルギャップ(d)との積(Δ n d)が $300\sim150$ nmの範囲にある。STN型液晶表示装置に用いる光学補償シートについては、特開 2000-105316号公報に記載がある。

[0264]

(VA型液晶表示装置)

本発明の透明フイルムは、VAモードの液晶セルを有するVA型液晶表示装置の光学補償シートの支持体として特に有利に用いられる。VA型液晶表示装置に用いる光学補償シ

ートのReレターデーション値を0乃至150nmとし、Rthレターデーション値を70乃至400nmとすることが好ましい。Reレターデーション値は、20乃至70nmであることが更に好ましい。VA型液晶表示装置に二枚の光学的異方性ポリマーフイルムを使用する場合、フイルムのRthレターデーション値は70乃至250nmであることが好ましい。VA型液晶表示装置に一枚の光学的異方性ポリマーフイルムを使用する場合、フイルムのRthレターデーション値は150乃至400nmであることが好ましい。VA型液晶表示装置は、例えば特開平10-123576号公報に記載されているような配向分割された方式であっても構わない。

[0265]

(IPS型液晶表示装置およびECB型液晶表示装置)

本発明の透明フイルムは、IPSモードおよびECBモードの液晶セルを有するIPS型液晶表示装置およびECB型液晶表示装置の光学補償シートの支持体、または偏光板の保護膜としても特に有利に用いられる。これらのモードは黒表示時に液晶材料が略平行に配向する態様であり、電圧無印加状態で液晶分子を基板面に対して平行配向させて、黒表示する。これらの態様において本発明の透明フイルムを用いた偏光板は視野角拡大、コントラストの良化に寄与する。この態様においては、前記偏光板の保護膜と保護膜と液晶セルの間に配置された光学異方性層のリターデーションの値は、液晶層の Δ n・dの値の2倍以下に設定するのが好ましい。またRth値の絶対値IRthLh に、25nm以下、より好ましくは20nm以下、さらに好ましくは15nm以下に設定するのが好ましいため、本発明の透明フイルムが有利に用いられる。

[0266]

(OCB型液晶表示装置およびHAN型液晶表示装置)

本発明の透明フイルムは、OCBモードの液晶セルを有するOCB型液晶表示装置あるいはHANモードの液晶セルを有するHAN型液晶表示装置の光学補償シートの支持体としても有利に用いられる。OCB型液晶表示装置あるいはHAN型液晶表示装置に用いる光学補償シートには、レターデーションの絶対値が最小となる方向が光学補償シートの面内にも法線方向にも存在しないことが好ましい。OCB型液晶表示装置あるいはHAN型液晶表示装置に用いる光学補償シートの光学的性質も、光学的異方性層の光学的性質、支持体の光学的性質および光学的異方性層と支持体との配置により決定される。OCB型液晶表示装置あるいはHAN型液晶表示装置に用いる光学補償シートについては、特開平9ー197397号公報に記載がある。また、モリ(Mori)他の論文(Jpn.J.App1.Phys.Vo1.38(1999)p.2837)に記載がある。

[0267]

(反射型液晶表示装置)

本発明の透明フイルムは、TN型、STN型、HAN型、GH(Guest-Host)型の反射型液晶表示装置の光学補償シートとしても有利に用いられる。これらの表示モードは古くから良く知られている。TN型反射型液晶表示装置については、特開平10-123478号、WO9848320号、特許第3022477号の各公報に記載がある。反射型液晶表示装置に用いる光学補償シートについては、WO00-65384号に記載がある。

[0268]

(その他の液晶表示装置)

本発明の透明フイルムは、ASM(Axially Symmetric Aligned Microcell)モードの液晶セルを有するASM型液晶表示装置の光学補償シートの支持体としても有利に用いられる。ASMモードの液晶セルは、セルの厚さが位置調整可能な樹脂スペーサーにより維持されているとの特徴がある。その他の性質は、TNモードの液晶セルと同様である。ASMモードの液晶セルとASM型液晶表示装置については、クメ(Kume)他の論文(Kume et al., SID 98 Digest 1089 (1998))に記載がある。

[0269]

(ハードコートフイルム、防眩フイルム、反射防止フイルム)

本発明の透明フイルムは、またハードコートフイルム、防眩フイルム、反射防止フイルムへの適用が好ましく実施できる。LCD、PDP、CRT、EL等のフラットバネルディスプレイの視認性を向上する目的で、本発明の透明フイルムの片面または両面にハードコート層、防眩層、反射防止層の何れかあるいは全てを付与することができる。このような防眩フイルム、反射防止フイルムとしての望ましい実施態様は、発明協会公開技報(公技番号2001-1745、2001年3月15日発行、発明協会)の54頁~57頁に詳細に記載されており、本発明の透明フイルムを好ましく用いることができる。

[0270]

(写真フイルム支持体)

さらに本発明に用いることが出来るセルロースアシレートフイルムは、ハロゲン化銀写真感光材料の支持体としても適用でき、該特許に記載されている各種の素材や処方さらには処理方法が適用できる。それらの技術については、特開2000-105445にカラーネガティブに関する記載が詳細に挙げられており、本発明のセルロースアシレートフイルムが好ましく用いられる。またカラー反転ハロゲン化銀写真感光材料の支持体としての適用も好ましく、特開平11-282119に記載されている各種の素材や処方さらには処理方法が適用できる。

[0271]

(透明基板)

本発明に用いることが出来るセルロースアシレートフイルムは、光学的異方性がゼロに近く、優れた透明性を持っていることから、液晶表示装置の液晶セルガラス基板の代替、すなわち駆動液晶を封入する透明基板としても用いることができる。液晶を封入ロースアシレートフイルムの表面にガスバリアー層を設けてもよい。ガスバリアー層の形態や対しートフィルムの表面にガスバリアー層を設けてもよい。ガスバリアー層の形態にSiO2等を蒸着したり、あるいは塩化ビニリデン系ボリマーやビニルアルコール系ボリマーなど相対的にガスバリアー性の高いボリマーのコート層を設けるには、電圧印加によってなど相対的にある。また液晶を封入する透明基板として用いるには、電圧印加によった液晶を駆動するための透明電極を設けてもよい。透明電極として限定されない膜なを発明のセルロースアシレートフィルムの少なくとも片面に、金属酸化物膜などに表現できる。中でも透明性、 導電性、 機械的特性の点から、金属酸化物膜が好ましく、なかでも酸化スズを主として酸化亜鉛を2~15%含む酸化インジウムの薄膜が好ましく、使用できる。これら技術の詳細は例えば、特開2001~125079号公報や特開2000~22760号公報などに公開されている。

【実施例】

[0272]

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、試薬、割合、操作等は、本発明の精神から逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に制限されるものではない。

[0273]

[実施例1]

図7に示す構成のIPSモードの液晶表示装置を作製した。具体的には、一対の基板16及び18の間に液晶性分子17を封入して作製した液晶セルを、一対の偏光膜11a及び11bの間に配置した。液晶セルと下側偏光膜11bとの間に、本発明の透明フイルム19を配置し、液晶セルと上側偏光膜11aとの間に、第一光学補償フイルム15及び第二光学補償フイルム13を配置した。なお、偏光膜の透過軸12a、12bと、第一光学補償フイルムの遅相軸15aとの関係は、各々の実施例の説明中に記載する。また、図7中、各部材は便宜上、独立の部材として描かれているが、各部材は他の部材と一体化された後、例えば、透明フイルム19は保護フイルムとして偏光膜11bと一体化された後、装置中に組み込まれている場合もある。各実施例の説明中に明記した。

[0274]

以下、各部材の作製方法について詳細に説明する。

(IPSモード液晶セルの作製)

一枚のガラス基板上に、隣接する電極間の距離が 20μ mとなるように電極を配設し、その上にポリイミド膜を配向膜として設け、ラビング処理を行なった。別に用意した一枚のガラス基板の一方の表面にポリイミド膜を設け、ラビング処理を行なって配向膜とした。二枚のガラス基板を、配向膜同士を対向させて、基板の間隔(ギャップ; d)を 3.9 μ mとし、二枚のガラス基板のラビング方向が平行となるようにして重ねて貼り合わせ、次いで屈折率異方性(Δ n)が 0.0 7 6 9 及び誘電率異方性(Δ e)が正の 4.5 であるネマチック液晶組成物を封入した。液晶層の d・ Δ nの値は 300 nmであった。

[0275]

(透明フイルム19の作製)

・セルロースアセテート溶液の調製

下記の組成物をミキシングタンクに投入し、攪拌して各成分を溶解し、セルロースアセテート溶液Dを調製した。

セルロースアセテート溶液D組成

酢化度2.86のセルロースアセテート

100.0質量部

メチレンクロライド (第1溶媒)

4 0 2. 0 質量部

メタノール (第2溶媒)

60.0質量部

[0276]

・マット剤溶液の調製

平均粒径16 nmのシリカ粒子(AEROSIL R972、日本アエロジル(株)製)を20質量部、メタノール80質量部を30分間よく攪拌混合してシリカ粒子分散液とした。この分散液を下記の組成物とともに分散機に投入し、さらに30分以上攪拌して各成分を溶解し、マット剤溶液を調製した。

マット剤溶液組成

平均粒径16nmのシリカ粒子分散液

10.0質量部

メチレンクロライド (第1溶媒)

76.3質量部

メタノール (第2溶媒)

3. 4質量部

セルロースアセテート溶液D

10.3質量部

[0277]

・添加剤溶液の調製

下記の組成物をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアセテート溶液を調製した。なお、光学的異方性を低下する化合物として例示化合物A-19を用い、波長分散調製剤として例示化合物UV-102を用いた。

添加剤溶液組成

光学的異方性を低下する化合物

4 9 . 3 質量部

波長分散調整剤

7.6質量部

メチレンクロライド (第1溶媒)

58.4質量部

メタノール (第2溶媒)

8.7質量部

セルロースアセテート溶液D

12.8質量部

[0278]

・セルロースアセテートフイルム試料] の作製

上記セルロースアセテート溶液 Dを 94.6質量部、マット剤溶液を1.3質量部、添加剤溶液 4.1質量部それぞれを濾過後に混合し、バンド流延機を用いて流延した。上記組成で光学的異方性を低下する化合物及び波長分散調整剤のセルロースアセテートに対する質量比はそれぞれ 12%、1.8%であった。残留溶剤量 30%でフイルムをバンドから剥離し、140度で 40分間乾燥させセルロースアセテートフイルムを製造した。出来あがったセルロースアセテートフイルムの残留溶剤量は 0.2%であり、膜厚は 40μ mであった。

得られたセルロースアシレートフイルム試料 1 の光学特性は、Rth(400)=-14 nm、Rth(550)=0 nm、Rth(700)=7 nm、Re(630)=0 nmであった。

[0279]

(第二偏光板の作製)

・偏光膜11bの作製

厚さ80μmのロール状ポリビニルアルコールフイルムをヨウ素水溶液中で連続して5倍に延伸し、乾燥して偏光膜11bを得た。

透明フイルム19との貼り合せ

上記で作製したセルロースアセテートフイルム試料1を、1.5規定の水酸化ナトリウム水溶液に、55度で2分間浸漬した。室温の水洗浴槽中で洗浄し、30度で0.1規定の硫酸を用いて中和した。再度、室温の水洗浴槽中で洗浄し、さらに100度の温風で乾燥した。このようにして、セルロースアシレートフイルムの表面をケン化した。次に、ポリビニルアルコール(クラレ製PVA-117H)3%水溶液を接着剤として、アルカリけん化処理したセルロースアシレートフイルム試料を2枚用意して、上記作製した偏光膜を間にして貼り合わせ、両面が、セルロースアシレートフイルムによって保護された第二偏光板を得た。

[0280]

(第二光学補償フイルム13の作製)

下記の組成物をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、 下記の組成を有するセルロースアセテート溶液を調製した。

セルロースアセテート溶液の組成

酢化度60.9%のセルロースアセテート

100質量部

トリフェニルホスフェート (可塑剤)

7.8質量部

ビフェニルジフェニルホスフェート (可塑剤)

3.9質量部 300質量部

メチレンクロライド(第1溶媒)

5 4 質量部

メタノール (第2溶媒) 1-ブタノール (第3溶媒)

11質量部

別のミキシングタンクに、下記のレターデーション上昇剤16質量部、メチレンクロライド80質量部及びメタノール20質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション上昇剤溶液を調製した。セルロースアセテート溶液487質量部にレターデーション上昇剤溶液11質量部を混合し、十分に攪拌してドープを調製した。

[0281]

【化56】

レターデーション上昇剤

[0282]

得られたドープを、バンド流延機を用いて流延した。バンド上での膜面温度が40度となってから、60度の温風で1分間乾燥し、フイルムをバンドから剥ぎ取った。次にフイルムを 140度の乾燥風で10分間乾燥し、厚さ 40μ の第2光学補償フイルムを製作した。

このフィルムの光学特性は、Reの光入射角度依存性を測定することにより求めたところ、Re=5 nm、Rth=70 nmであった。

[0283]

(第一光学補償フイルム15の作製)

作成した第二光学補償フイルムの表面をケン化後、このフイルム上に下記の組成の配向膜塗布液をワイヤーバーコーターで $20 \, \mathrm{m} \, 1 \, / \, \mathrm{m}^{\, 2}$ 塗布した。 $60 \, \mathrm{g}$ の温風で $60 \, \mathrm{h}$ 、 さらに $100 \, \mathrm{g}$ の温風で $120 \, \mathrm{h}$ 乾燥し、膜を形成した。次に、形成した膜にフイルムの遅相軸方向と平行の方向に ラビン グ処理を施して配向膜を形成した。

配向膜塗布液の組成

下記の変性ポリビニルアルコール10質量部水371質量部メタノール119質量部グルタルアルデヒド0.5質量部テトラメチルアンモニウムフルオライド0.3質量部

【0284】 【化57】

変性ポリビニルアルコール

$$\begin{array}{c|c} - \left(\text{CH}_2 - \text{CH} \right) & \left(\text{CH}_2 - \text{CH} \right) & \left(\text{CH}_2 - \text{CH} \right) \\ \hline & | & | & | & | & | \\ \text{OH} & & | & | & | & | \\ \end{array}$$

[0285]

次に、配向膜上に、下記のディスコチック液晶性化合物1.8g、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート(V#360、大阪有機化学(株)製)0.2g、光重合開始剤(イルガキュアー907、チバガイギー社製)0.06g、増感剤(カヤキュアーDETX、日本化薬(株)製)0.02g、下記のフッ素系ポリマー(空気界面側垂直配向剤)0.01gを3.9gのメチルエチルケトンに溶解した溶液を、井5のワイヤーバーで塗布した。これを金属の枠に貼り付けて、125度の恒温槽中で3分間加熱し、ディスコチック液晶化合物を配向させた。次に、100度で120W/cm高圧水銀灯を用いて、30秒間UV照射しディスコチック液晶化合物を架橋した。その後、室温まで放冷した。このようにして、第二光学補償フイルム上に、第一光学補償フイルムが形成された位相差膜2を製作した。

【0286】 【化58】

ディスコティック液晶性化合物

$$R = -0-C0 - (CH2)4 - 0C0 - CH = CH2$$

$$R = R$$

フッ素系ポリマー (空気界面側垂直配向剤)

[0287]

上記作製した位相差膜2のReの光入射角度依存性を測定し、予め測定した第二光学補償フイルムの寄与分を差し引くことによって、ディスコチック液晶位相差層(第一光学補償フイルム)のみの光学特性を算出したところ、Reが110nm、Rthが一55nm、液晶の平均傾斜角は89.9°であり、ディスコチック液晶がフイルム面に対して垂直に配向していることが確認できた。なお遅相軸の方向は配向膜のラビング方向と平行であった。

[0288]

(第一偏光板の作製)

・第一偏光膜11aの作製

次に、延伸したポリビニルアルコールフイルムにヨウ素を吸着させて第一偏光膜11aを作製した。これに、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、セルロースアセテートフイルム(フジタックTD80UF、富士写真フイルム(株)製)をこの偏光膜の一方の表面に貼り付けた。

・第二光学補償フィルム13及び第一光学補償フィルム13の貼り合わせ

その後、偏光膜11aの他の表面に、第二光学補償フイルム13が偏光膜11a側になるように、位相差膜2を貼り合わせて、第一偏光板を作製した。

[0289]

(液晶表示装置の作製)

さらに、第一光学補償フイルム側が液晶セル側になるように、第一偏光板に上記作製したIPSモードセルを貼り合わせた。ここで、第一光学補償フイルム15及びIPSモードセルの液晶層の2の遅相軸は、偏光膜11aの透過軸12aと平行にした。次に、前記で作製した第二偏光板11bをその透過軸12bが、偏光膜11aの透過軸12aと直交するように張り合わせ、液晶表示装置を作製した。

[0290]

(作製した液晶表示装置の漏れ光の測定)

このように作製した液晶表示装置の漏れ光を測定した。左斜め方向60°から観察した際の漏れ光は0.019%であった。

[0291]

[実施例2]

図7と同様の構成の液晶表示装置を作製した。

(透明フイルム19の作製)

[0292]

実施例1におけるセルロースアセテートフイルム試料1の代わりにセルロースアセテートフイルム試料2を透明フイルム19として用いた以外は、実施例1と全く同じ方法で液晶表示装置を作製した。

(作製した液晶表示装置の漏れ光の測定)

このように作製した液晶表示装置の漏れ光を測定した。左斜め方向60°から観察した際の漏れ光は0.017%であった。

[0293]

[実施例3]

図7に示す構成の液晶表示装置を作製した。

(透明フイルム19の作製)

実施例1におけるセルロースアセテートフイルム試料1の作製方法で、セルロースアセテートフイルムの膜厚をかえて、セルロースアセテートフイルム試料3を作製し、これを

透明フイルム19として用いた。このときの膜厚は120 μ mであった。得られたセルロースアセテートフイルム試料3の光学特性は、Rth(400)=-42nm、Rth(550)=0nm、Rth(700)=21nm、Re(630)=0nmであった。

[0294]

実施例1におけるセルロースアセテートフイルム試料1の代わりに、セルロースアセテートフイルム試料3を透明フイルム19として用いた以外は、実施例1と全く同じ方法で液晶表示装置を作製した。

(作製した液晶表示装置の漏れ光の測定)

このように作製した液晶表示装置の漏れ光を測定した。左斜め方向60° から観察した際の漏れ光は0.016%であった。

[0295]

[実施例4]

図7に示す構成の液晶表示装置を作製した。

(透明フイルム19の作製)

[0296]

実施例1におけるセルロースアセテートフイルム試料1の代わりに、セルロースアセテートフイルム試料4を透明フイルム19として用いた以外は、全く同じ方法で液晶表示装置を作製した。

(作製した液晶表示装置の漏れ光の測定)

このように作製した液晶表示装置の漏れ光を測定した。左斜め方向60° から観察した際の漏れ光は0.016%であった。

[0297]

[実施例 5]

図7に示す液晶表示装置を作製した。

(透明フイルム19の作製)

実施例 1 におけるセルロースアセテートフイルム試料 1 の作製方法で、セルロースアセテートフイルムの膜厚をかえてセルロースアセテートフイルム試料 5 を作製し、透明フイルム 1 9 として用いた。このときの膜厚は 2 0 0 μ mであった。得られたセルロースアセテートフイルム試料 5 の光学特性は、R th (4 0 0) = -7 0 nm、R th (5 5 0) = 0 nm、R th (7 0 0) = 3 5 nm、R e (6 3 0) = 0 nmであった。

[0298]

実施例1におけるセルロースアセテートフイルム試料1の代わりに、セルロースアセテートフイルム試料5を透明フイルム19として用いた以外は、全く同じ方法で液晶表示装置を作製した。

(作製した液晶表示装置の漏れ光の測定)

このように作製した液晶表示装置の漏れ光を測定した。左斜め方向 60° から観察した際の漏れ光は0.017%であった。

[0299]

[実施例 6]

図7に示す構成の液晶表示装置を作製した。

(透明フイルム19の作製)

実施例 1 におけるセルロースアセテートフイルム試料 1 の作製方法で、セルロースアセテートフイルムの膜厚をかえてセルロースアセテートフイルム試料 6 を作製し、透明フイルム 1 9 として用いた。このときの膜厚は 2 4 0 μ mであった。得られたセルロースアセテートフイルム試料 6 の光学特性は、R th (4 0 0) = - 8 4 nm、R th (5 5 0)

 $= 0 \text{ nm} \times \text{Rth} (700) = 42 \text{ nm} \times \text{Re} (630) = 0 \text{ nm} \text{ cs}.$

[0300]

実施例1におけるセルロースアセテートフイルム試料1の代わりに、セルロースアセテートフイルム試料6を透明フイルム19として用いた以外は、全く同じ方法で液晶表示装置を作製した。

(作製した液晶表示装置の漏れ光の測定)

このように作製した液晶表示装置の漏れ光を測定した。左斜め方向60°から観察した際の漏れ光は0.018%であった。

[0301]

[実施例7]

図7の構成の液晶表示装置を作製した。

(透明フイルム19の作製)

実施例 1 におけるセルロースアセテートフイルム試料 1 の作製方法で、セルロースアセテートフイルムの膜厚をかえて、セルロースアセテートフイルム試料 7 を作製し、透明フイルム 1 9 として用いた。このときの膜厚は 2 8 0 μ m であった。得られたセルロースアセテートフイルム試料 7 の光学特性は、R th(4 0 0)= - 9 8 nm、R th(5 5 0)= 0 nm、R th(7 0 0)= 4 9 nm、R e(6 3 0)= 0 nm であった。

[0302]

実施例1におけるセルロースアセテートフイルム試料1の代わりに、セルロースアセテートフイルム試料7を透明フイルム19として用いた以外は、全く同じ方法で液晶表示装置を作製した。

(作製した液晶表示装置の漏れ光の測定)

このように作製した液晶表示装置の漏れ光を測定した。左斜め方向60°から観察した際の漏れ光は0.021%であった。

[0303]

[比較例1]

実施例1におけるセルロースアセテートフイルム試料1の代わりに、ゼオノアフイルム(日本ゼオン社製)を透明保護フイルム19として用いた以外は、全く同じ方法で液晶表示装置を作製した。ゼオノアフイルムの光学特性は、Rth(400)、Rth(550)、Rth(700)、Re(630)ともほぼ0nmであった。

(作製した液晶表示装置の漏れ光の測定)

このように作製した液晶表示装置の漏れ光を測定した。左斜め方向60°から観察した際の漏れ光は0.022%であった。

[0304]

[実施例8]

図7の構成の液晶表示装置を作製した。

実施例1において作製した第一光学補償フィルムの代わりに、市販されている日立製液晶テレビ(型番:W32-L5000)の表側の偏光板と液晶セルの間に配置されていた高分子フィルム1を第一光学補償フィルムとして用いて、その他は実施例1と全く同じ方法で液晶表示装置を作製した。高分子フィルム1の光学特性は、Nz=0.28、Re=128nmであった。高分子フィルム1の面内遅相軸は液晶層の面内遅相軸と平行に配置した。

(作製した液晶表示装置の漏れ光の測定)

このように作製した液晶表示装置の漏れ光を測定した。左斜め方向 6.0° から観察した際の漏れ光は0.025%であった。

[0305]

[実施例9]

図7の構成の液晶表示装置を作製した。

実施例2で用いた第二光学補償フイルムの代わりに、実施例8と同様に高分子フイルム1を第二光学補償フイルムとして用いて、その他は全く同じ方法で液晶表示装置を作製し

た。

(作製した液晶表示装置の漏れ光の測定)

このように作製した液晶表示装置の漏れ光を測定した。左斜め方向60° から観察した際の漏れ光は0.024%であった。

[0306]

[実施例10]

図7の構成の液晶表示装置を作製した。

実施例3で用いた第二光学補償フイルムの代わりに、実施例8と同様に高分子フイルム1を第二光学補償フイルムとして用いて、その他は全く同じ方法で液晶表示装置を作製した。

(作製した液晶表示装置の漏れ光の測定)

このように作製した液晶表示装置の漏れ光を測定した。左斜め方向 60° から観察した際の漏れ光は0.022%であった。

[0307]

[実施例11]

図7の構成の液晶表示装置を作製した。

実施例4で用いた第二光学補償フイルムの代わりに、実施例8と同様に高分子フイルム 1を第二光学補償フイルムとして用いて、その他は全く同じ方法で液晶表示装置を作製した。

(作製した液晶表示装置の漏れ光の測定)

このように作製した液晶表示装置の漏れ光を測定した。左斜め方向60°から観察した際の漏れ光は0.022%であった。

[0308]

[実施例12]

図7の構成の液晶表示装置を作製した。

実施例5で用いた第二光学補償フイルムの代わりに、実施例8と同様に高分子フイルム1を第二光学補償フイルムとして用いて、その他は全く同じ方法で液晶表示装置を作製した。

(作製した液晶表示装置の漏れ光の測定)

このように作製した液晶表示装置の漏れ光を測定した。左斜め方向60°から観察した際の漏れ光は0.026%であった。

[0309]

[実施例13]

図7の構成の液晶表示装置を作製した。

実施例6で用いた第二光学補償フイルムの代わりに、実施例8と同様に高分子フイルム 1を第二光学補償フイルムとして用いて、その他は全く同じ方法で液晶表示装置を作製し た。

(作製した液晶表示装置の漏れ光の測定)

このように作製した液晶表示装置の漏れ光を測定した。左斜め方向60°から観察した際の漏れ光は0.028%であった。

[0310]

[実施例14]

図7の構成の液晶表示装置を作製した。

実施例7で用いた第二光学補償フィルムの代わりに、実施例8と同様に高分子フィルム 1を第二光学補償フィルムとして用いて、その他は全く同じ方法で液晶表示装置を作製した。

(作製した液晶表示装置の漏れ光の測定)

このように作製した液晶表示装置の漏れ光を測定した。左斜め方向 60° から観察した際の漏れ光は0.034%であった。

[0311]

[比較例2]

実施例 8 で、セルロースアセテートフイルム試料 1 の代わりにゼオノアフイルム(日本ゼオン社製)を透明フイルム 1 9 として用いて、その他は全く同じ方法で液晶表示装置を作製した。ゼオノアフイルムの光学特性は、Rth(400)、Rth(550)、Rth(700)、Re(630)ともほぼ 0 nmであった。

(作製した液晶表示装置の漏れ光の測定)

このように作製した液晶表示装置の漏れ光を測定した。左斜め方向60°から観察した際の漏れ光は0.035%であった。

【産業上の利用可能性】

[0312]

本発明の透明フイルムは、特定の波長間でRthの正負の符号が逆転する波長依存性を示す。この透明フイルムを用いることによって、IPSモードの液晶表示装置におけるコントラスト、色ずれの視角依存性を改良することができる。この様に、本発明の透明フイルムは、画像表示装置の分野に応用することができる。また、本発明の透明フイルムは、画像表示装置の液晶セルの基板及び各種機能性フイルムの一部材に利用することができる。さらに本発明の透明フイルムは、写真フイルムの支持体としても用いることができる。

【図面の簡単な説明】

[0313]

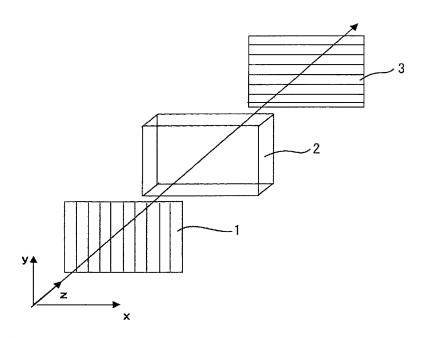
- 【図1】従来のIPSモードの液晶表示装置の構成例を説明する概略模式図である。
- 【図2】従来のIPSモードの液晶表示装置の構成例を説明する概略模式図である。
- 【図3】本発明の液晶表示装置の構成例を説明する概略模式図である。
- 【図4】従来の液晶表示装置の一例における入射光の偏光状態の変化を説明するために用いたポアンカレ球の概略図である。
- 【図5】本発明の液晶表示装置における入射光の偏光状態の変化を説明するために用いたポアンカレ球の概略図である。
- 【図6】本発明に使用される透明フイルムの一例のRthの波長依存性を示したグラフである。
- 【図7】本発明の液晶表示装置の一例を示す概略模式図である。

【符号の説明】

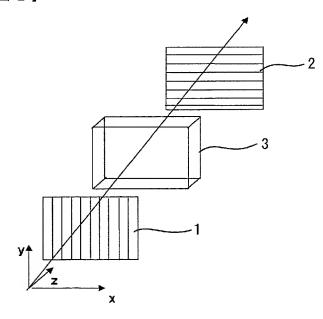
[0314]

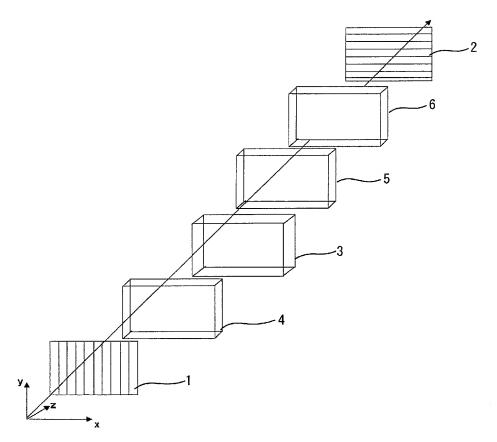
1	`	2					偏尤增
3							液晶セル
4							本発明の透明フイルム
5		6					光学補償フイルム
1	1	a		1	1	b	偏光膜
1	2	a		1	2	b	透過軸
1	3						第二光学補償フィルム
1	5						第一光学補償フイルム
1	5	a					面内遅相軸
1	6	`	1	8			基板
1	7						液晶性分子
1	9						本発明の透明フイルム

【書類名】図面【図1】

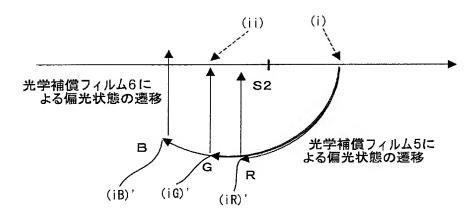


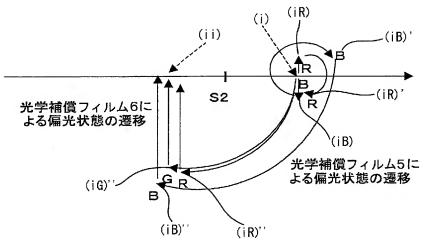
【図2】



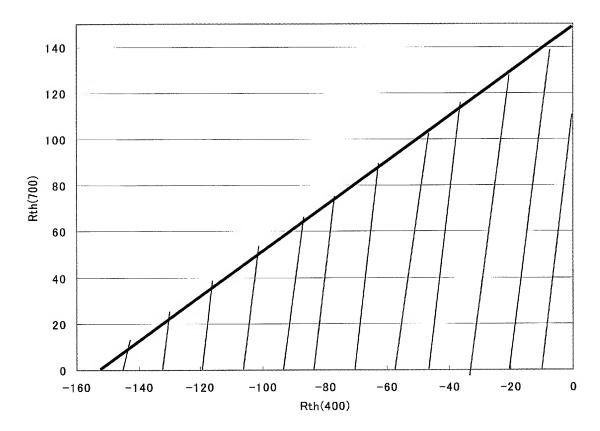


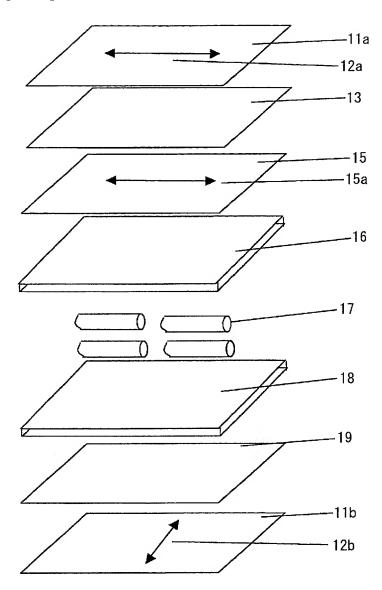
【図4】





【図6】





【書類名】要約書

【課題】 液晶表示装置の表示特性の改善に寄与し得る透明フイルム、及び表示特性が改善された液晶表示装置を提供する。

【解決手段】

下記式(I)及び(II)で定義されるRe(λ)及びRth(λ)が、下記式(III)且つ(IV)をみたすことを透明フィルムを用いた液晶表示装置である。

- (I) Re (λ) = $(nx-ny) \times d$
- (II) R t h (λ) = { (n x + n y) / 2 n z} \times d
- $(111) 0 \le | Re (630) | \le 50$
- (IV) R t h (400) $\leq 0 \leq$ R t h (700) かつ0 \leq | R t h (700) R t h (400) | \leq 150

[式中、Re(λ) は波長 λ nmにおける正面レターデーション値(単位:nm)、Rth(λ) は波長 λ nmにおける膜厚方向のレターデーション値(単位:nm)である。またnxはフイルム面内の遅相軸方向の屈折率であり、nyはフイルム面内の進相軸方向の屈折率であり、nzはフイルムの厚み方向の屈折率であり、dはフイルムの厚さである。

【選択図】 なし

出願人履歴

 0 0 0 0 0 5 2 0 1

 19900814

 新規登録

 5 0 1 2 6 6 5 4 5

神奈川県南足桶市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社